
Synthese, Charakterisierung und chemoresistive Eigenschaften von Graphen und Graphenkompositen

Dissertation
Peter Krauß, M.Sc.

Mai 2017



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische
und Physikalische Chemie

Peter Krauß, M.Sc.

Dissertation

Synthese, Charakterisierung und chemoresistive Eigenschaften von Graphen und Graphenkompositen

Synthesis, characterization and chemiresistive properties of graphene and graphene-based composite materials

Eingereicht: Mai 2017

Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Fachbereich Chemie

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie

Technische Universität Darmstadt

Alarich-Weiss-Straße 12

64287 Darmstadt

Synthese, Charakterisierung und chemoresistive Eigenschaften von Graphen und Graphenkompositen

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Peter Krauß, M.Sc.

aus Darmstadt

Referent:	Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Korreferent:	Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
Tag der Einreichung:	17. Mai 2017
Tag der mündlichen Prüfung:	03. Juli 2017

Darmstadt 2017

D 17

Veröffentlichungen

Graphene electrodes for stimulation of neuronal cells

B. Körbitzer and P. Krauß, C. Nick, S. Yadav, J. J. Schneider, C. Thielemann, *2D Mater.* **2016**, 3, 024004.

Synthesis, characterization and p–n type gas sensing behaviour of CuFeO₂ delafossite type inorganic wires using Fe and Cu complexes as single source molecular precursors

J. Patzsch, I. Balog, P. Krauß, C. W. Lehmann, J. J. Schneider, *RSC Adv.* **2014**, 4, 15348-15355.

Vorträge

Discontinuous bilayer graphene chemiresistors

European Graphene Forum 2016 Conference and Exhibition, 01. – 03. Juni **2016**, Paris, Frankreich.

Binary metal substrates for catalytic deposition of graphene

GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013, 01. – 04. September **2013**, Darmstadt, Deutschland.

Posterbeiträge

Characterization of graphene-coated microelectrode arrays for recording and stimulation of neuronal cells

B. Körbitzer, P. Krauß, J. J. Schneider, C. Thielemann

MEA Meeting 2016 – 10th International Meeting on Substrate-Integrated Microelectrode Arrays, 28. Juni – 01. Juli **2016**, Reutlingen, Deutschland.

A discontinuous graphene / iron oxide composite: Rational synthesis and catalytic gas sensing behavior

J. J. Schneider, P. Krauß

2015 Materials Research Society Fall Meeting and Exhibit, 29. November – 04. Dezember **2015**, Boston, Massachusetts, USA.

Nanocrystalline graphene / iron oxide composites: Rational synthesis and catalytic gas sensing behavior

J. J. Schneider, P. Krauß

International Conference on Advances in Functional Materials 2015, 29. Juni – 03. Juli **2015**, Long Island, New York, USA.

Graphene microelectrodes for recording and stimulation of neuronal cells

B. Körbitzer, P. Krauß, C. Nick, J. J. Schneider, C. Thielemann

ICREA Workshop on Graphene Nanobiosensors, 25. – 26. Mai **2015**, Barcelona, Spanien.

Danksagung

An dieser Stelle sei allen Personen gedankt, die mich im Verlauf meiner Promotion sowohl mit fachlichem und persönlichem Rat unterstützt als auch mit praktischen Beiträgen die Fertigstellung der vorliegenden Arbeit ermöglicht haben. Insbesondere hervorzuheben sind:

Herr Prof. Dr. Jörg J. Schneider, der bereits während des Studiums an der Technischen Universität Darmstadt mein Interesse für das Gebiet der Nanomaterialien begründet hat. Als Teil seiner Arbeitsgruppe ermöglichte er mir die Anfertigung einer Bachelor- und Masterarbeit sowie anschließend die Promotion auf diesem Forschungsgebiet. Ich danke Ihnen für die stete Unterstützung in Form von hilfreichen Diskussionen und neuen Ideen als auch für das entgegengebrachte Vertrauen.

Herr Prof. Dr. Wolfgang Ensinger für die Übernahme des Korreferats und die Herrn Prof. Dr. Christian Hess und Prof. Dr. Ralph Krupke für die Übernahme der Fachprüfung. Auch danke ich Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Übernahme des Vorsitzes während der Promotionsprüfung.

Herr Dr. Jörg Engstler, der nicht nur die unzähligen Analysen am Transmissionselektronenmikroskop für mich durchgeführt hat, sondern mir auch jederzeit hilfreich mit Rat und Tat zur Seite stand. Ohne deine Unterstützung wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Zudem möchte ich dir für die Zusammenarbeit in der Lehre und bei externen Projekt danken, durch die auch ich noch einiges von dir gelernt habe.

Herr Dr. Thorsten Heinlein, Herr M.Sc. Sandeep Yadav und Herr M.Sc. Jan Krausmann, die mit mir die Analysen am Ramanspektrometer durchgeführt haben. Hervorzuheben ist dabei Dr. Thorsten Heinlein, der nicht nur die mit Abstand meisten meiner Proben vermessen, sondern auch über einen langen Zeitraum das Labor mit mir geteilt hat. An dieser Stelle sei auch Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Ralf Riedel und seiner Arbeitsgruppe für den Zugang an das Mikro-Ramanspektrometer gedankt.

Herr Dipl.-Ing. Karl Kopp, der Analysen am Röntgenphotoelektronenspektrometer durchgeführt und mich in den Grundlagen der Spektrenauswertung unterwiesen hat. Auch sei Herrn Prof. Dr. Christian Hess für den Zugang zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie in seiner Arbeitsgruppe gedankt.

Herr Dr. Deepu Babu, mit dem ich nicht nur über mehrere Jahre das Labor geteilt habe, sondern der mich auch mit Synthesen, Analysen und hilfreichen Diskussionen unterstützt hat. Hervorzuheben sind die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie am Karlsruher Institut für Technologie. Auch sei an dieser Stelle Frau Prof. Dr. Dagmar Gerthsen sowie den Herrn PD Dr. Reinhard Schneider und Dr. Michael Bruns vom *KIT* für die Zusammenarbeit bei den Analysen gedankt.

Herr Dipl.-Ing. Tobias Wombacher, der die Synthese sowie Charakterisierung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen durchgeführt und mir das Produkt für diese Arbeit bereitgestellt hat.

Frau M.Sc. Berit Körbitzer, der ich für die gute Zusammenarbeit in einem externen Forschungsprojekt mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr.-Ing. Christiane Thielemann an der Hochschule Aschaffenburg danken möchte.

Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider und die Mitarbeiter des Instituts, die mich während meiner Promotion in welcher Form auch immer unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie und meiner Freundin sowie den vielen Verwandten, Bekannten und Freunden ohne all die ich die folgende Arbeit nicht hätte anfertigen können.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und Funktionalisierung von Kohlenstoffnanomaterialien sowie deren Applikation als sensorisch aktive Schichten in Chemoresistoren. Den Schwerpunkt bilden mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestelltes Graphen und darauf aufbauende Kompositstrukturen mit Nanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren. In einem weiteren Teil der Arbeit werden amorphe Kohlenstoffnanofasern synthetisiert und ebenfalls in Sensoren zur Detektion toxischer Gase eingesetzt.

Das auf Kupferfolie synthetisierte Graphen wird über einen modifizierten Transferprozess, der auf dem chemischen Ätzen des metallischen Katalysators beruht, transferiert. Die Kombination aus einer Polymerumrandung und einer angepassten Ätzkammer ermöglicht das Abscheiden der Kohlenstoffschicht frei von Kontaminationen und ohne notwendige Nachbehandlungen. Die Charakterisierungsmethoden bestätigen die erfolgreiche Synthese und den Transfer einer kontinuierlichen Monolage mit lokalen Bereichen zusätzlicher Schichten. Dieses weniglagige quasi-Graphen wird sowohl kovalent in einem Radiofrequenzplasma als auch durch die Adsorption von Nanopartikeln funktionalisiert. Die Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma resultiert in Hydroxy-, Epoxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen an der Monolage vergleichbar mit einer Funktionalisierung im Sauerstoffplasma. Eisenoxidnanopartikel werden während des Transfers durch das chemische Ätzen der Kupferfolie mit salzsaurer Lösung aus Eisen(III)-chlorid erzeugt und adsorbieren dabei an die Kohlenstoffschicht. Die Variation verschiedener Parameter des Ätzprozesses ermöglicht das Anpassen der Anzahl und geringfügig auch der Größe der Partikel. Die abgeschiedenen Eisenoxidnanopartikel werden als Katalysator für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren an quasi-Graphen eingesetzt. Zusätzlich wird eine Funktionalisierung der Kohlenstoffschicht mit Goldnanopartikeln aus wässriger Lösung demonstriert.

Unter Anwendung des modifizierten Transferprozesses werden Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen hergestellt. Die mit Defekten behaftete Struktur weist eine hohe sensorische Rückmeldung bei der Exposition mit Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid auf. Eine Funktionalisierung des Chemoresistors im Kohlenstoffdioxidplasma resultiert in einer gesteigerten Selektivität für Ammoniak, während sich das Abscheiden von Eisenoxidnanopartikeln negativ auf die Detektion der untersuchten Gase auswirkt. Durch das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an den Partikeln steigt die sensorische Rückmeldung bei einer Temperatur von 200 °C wieder an und übertrifft für geringe Anteile an Ammoniak sogar die Werte des unbehandelten Chemoresistors.

In einem weiteren Abschnitt werden Kohlenstoffnanofasern über die thermische Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen hergestellt. Das effizienteste Wachstum eines Netzwerks aus Fasern wird an Nanopartikeln aus Platin/Palladium erzielt, die sich bei hohen Temperaturen aus einer abgeschiedenen Schicht bilden. Die amorphen Fasern werden als sensorisch aktives Material in Chemoresistoren eingesetzt, wobei die Synthese direkt auf dem Sensorsubstrat erfolgt. Während die resistiven Gassensoren eine hohe Rückmeldung bei der Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid aufweisen, ist die Sensitivität bezüglich der Detektion von Ammoniak unter identischen Parametern vernachlässigbar gering.

Abstract

The present thesis addresses the synthesis and functionalization of carbon-based nanomaterials as well as their application in chemiresistive gas sensors. The main part of this work focuses on graphene, which is synthesized by chemical vapor deposition method, and graphene-based composite structures with nanoparticles and carbon nanotubes. In an additional section, carbon nanofibers are synthesized on various substrates and also applied in chemiresistors for the detection of toxic gases.

As-synthesized graphene on copper foil is transferred using a modified process in which the standard protective polymer layer covering graphene is replaced by a non-contaminating polymer frame. In combination with a custom-built etching chamber, graphene is transferred free of contamination, without the need for any additional post-processing. Characterization by different methods confirm the successful synthesis and transfer of a continuous monolayer with isolated areas of few additional layers on top. This quasi-graphene is functionalized using covalent and non-covalent approaches. Carbon dioxide radio frequency plasma treatments are applied in order to create hydroxy, epoxy, carbonyl and carboxyl functional groups on the atomic layer. Composite structures of quasi-graphene and nanoparticles are generated by a further modified transfer process. Iron oxide nanoparticles are synthesized and deposited on the atomic layer by using hydrochloric solutions of iron(III) chloride as an etchant for copper foil. By adjusting the parameters of the etching process, the quantity as well as the size of the nanoparticles can be selectively altered. Additionally, the adsorbed iron oxide nanoparticles are used as catalyst for the synthesis of carbon nanotubes at quasi-graphene. Beside iron oxide, the functionalization of quasi-graphene with gold nanoparticles in aqueous solution is also demonstrated.

Discontinuous bilayer quasi-graphene chemiresistors are fabricated by applying the modified transfer process. The rough surface of the sensor substrate is utilized to rupture the unprotected, continuous monolayer into separated fragments of graphene. By repeating the transfer with a second layer, a highly defective, mesh-like structure is created. As-prepared chemiresistors show a strong sensoric response upon exposure to nitrogen dioxide, ammonia and sulfur dioxide. Additional functionalization in carbon dioxide plasma results in an increased selectivity for ammonia, whereas the deposition of iron oxide nanoparticles has a negative effect on the general performance of the sensor. However, by growing a random network of carbon nanotubes on top, the response improves at 200 °C and shows slightly better results at low concentrations of ammonia.

In an additional chapter, carbon nanofibers are synthesized by thermal decomposition of the polycyclic aromatic hydrocarbon 5,6;11,12-di-*o*-phenylenetetracene. The most promising results are observed for sputtered layers of platinum/palladium. At high temperatures platinum/palladium nanoparticles are formed, which catalyze the growth of a network of amorphous carbon nanofibers. These fibers are used as sensitive material in chemiresistors by direct synthesis on the sensor substrate. As-prepared gas sensors show good response to nitrogen dioxide and sulfur dioxide, whereas the sensitivity towards ammonia is negligible.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	vii
Zusammenfassung	ix
Abstract	xi
Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
Kapitel I Synthese, Transfer und Charakterisierung von <i>CVD</i>-Graphen	7
I.1 Einleitung	8
I.2 Theoretische Grundlagen	9
I.2.1 Struktur und Eigenschaften von Graphen	9
I.2.2 Methoden zur Isolierung und Synthese von Graphen	10
I.2.3 Transfer von <i>CVD</i> -Graphen	12
I.2.4 Charakterisierung von <i>CVD</i> -Graphen	13
I.3 Motivation und Zielsetzung	18
I.4 Ergebnisse und Diskussion	18
I.4.1 Synthese von Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung	18
I.4.2 Modifizierter Transferprozess für <i>CVD</i> -Graphen	19
I.4.3 Charakterisierung von transferiertem <i>CVD</i> -Graphen	21
I.5 Zusammenfassung	27
Kapitel II Funktionalisierung von <i>CVD</i>-Graphen	29
II.1 Einleitung	30
II.2 Theoretische Grundlagen	31
II.2.1 Funktionalisierung von Graphen	31
II.2.2 Funktionalisierung von Graphen im Plasma	31
II.2.3 Funktionalisierung von Graphen mit Nanopartikeln	34
II.2.4 Kohlenstoffnanoröhren – Aufbau, Synthese und Kompositstrukturen mit Graphen	35
II.2.5 Charakterisierung von funktionalisiertem <i>CVD</i> -Graphen	37
II.3 Motivation und Zielsetzung	37
II.4 Ergebnisse und Diskussion	38
II.4.1 Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma	38
II.4.2 Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln	46
II.4.3 Kompositstrukturen aus quasi-Graphen und Kohlenstoffnanoröhren	54
II.4.4 Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Nanopartikeln aus wässriger Lösung	59

II.5	Zusammenfassung	62
Kapitel III	Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Schichtstrukturen aus CVD-Graphen	63
III.1	Einleitung	64
III.2	Theoretische Grundlagen	65
III.2.1	Sensoren zur Detektion gasförmiger Analyten	65
III.2.2	Chemoresistoren – Aufbau und Prinzip der Messung	65
III.2.3	Sensorische Kenngrößen	66
III.2.4	Chemoresistoren aus Graphen	67
III.2.5	Chemoresistoren aus defektbehaftetem und funktionalisiertem Graphen	68
III.2.6	Charakterisierung der hergestellten Chemoresistoren	70
III.3	Motivation und Zielsetzung	70
III.4	Ergebnisse und Diskussion	71
III.4.1	Grundlegender Aufbau der Chemoresistoren	71
III.4.2	Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften	74
III.4.3	Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen	77
III.4.4	Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen funktionalisiert im Kohlenstoffdioxidplasma	86
III.4.5	Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen funktionalisiert mit Eisenoxidnanopartikeln	96
III.4.6	Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen funktionalisiert mit Eisenoxidnanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren	104
III.4.7	Sensorische Kenngrößen	115
III.4.8	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit denen der Literatur	120
III.5	Zusammenfassung	122
Kapitel IV	Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen und ihre Applikation in Chemoresistoren	123
IV.1	Einleitung	124
IV.2	Theoretische Grundlagen	125
IV.2.1	Struktur und Eigenschaften von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen	125
IV.2.2	Thermische Behandlung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen	125
IV.2.3	Kohlenstoffnanofasern – Struktur, Synthese und Eigenschaften	126
IV.2.4	Applikation von Kohlenstoffnanofasern	128
IV.2.5	Charakterisierung von Kohlenstoffnanofasern	129
IV.3	Motivation und Zielsetzung	130
IV.4	Ergebnisse und Diskussion	130
IV.4.1	Thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen	130

IV.4.2	Applikation amorpher Kohlenstoffnanofasern in Chemoresistoren	146
IV.5	Zusammenfassung	154
2	Kurzfassung der vorliegenden Arbeit	157
3	Experimenteller Teil	159
3.1	Synthese von quasi-Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung	159
3.2	Modifizierter Transferprozess für CVD-Graphen	160
3.3	Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma	162
3.4	Funktionalisierung von <i>q</i> -Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln über chemisches Ätzen	162
3.5	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren an quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln	163
3.6	Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Nanopartikeln aus wässriger Lösung während des modifizierten Transferprozesses	165
3.7	Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Schichtstrukturen aus CVD-Graphen	165
3.7.1	Präparation der Chemoresistoren	165
3.7.2	Apparativer Aufbau der Gassensoranlage	166
3.7.3	Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften	168
3.8	Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffnanofasern	172
3.9	Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanofasern	173
3.10	Zusammenfassung aller verwendeten Chemikalien, Materialien und Geräte	174
	Literaturverzeichnis	177
	Erklärung A	197
	Erklärung B	199
	Lebenslauf	201

Abkürzungsverzeichnis

Das Abkürzungsverzeichnis umfasst die Bedeutung aller in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen, Symbole und Fremdwörter. Diese sind im Fließtext durch *kursive Schrift* gekennzeichnet.

Abkürzung	Bedeutung / Einheit
<i>X-D</i>	X-dimensional (beispielsweise 2-D für zweidimensional)
<i>CNT</i>	Kohlenstoffnanoröhre (englisch: <i>carbon nanotube</i>)
<i>VACNT</i>	vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhre
<i>MWCNT</i>	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
<i>CVD</i>	chemische Gasphasenabscheidung (englisch: <i>chemical vapor deposition</i>)
<i>rf</i> -Plasma	Radiofrequenzplasma (englisch: <i>radio frequency</i>)
<i>q</i> -Graphen	quasi-Graphen
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>HOPG</i>	pyrolytischer Graphit (englisch: <i>highly oriented pyrolytic graphite</i>)
<i>I</i>	Intensität / %
I_X	Intensität der X-Bande im Ramanspektrum (bspw. I_G für Intensität der G-Bande) / %
I_X / I_Y	Intensitätsverhältnis der Ramanbanden X und Y (bspw. I_D / I_G für das Verhältnis von D- zu G-Bande)
I_{Norm}	normierte Intensität / %
$FWHM_G$	Halbwertsbreite der G'-Bande im Ramanspektrum (englisch: <i>full width at half maximum</i>) / cm^{-1}
<i>Z</i>	Ordnungszahl
<i>SAED</i>	Feinbereichsbeugung (englisch: <i>selected area electron diffraction</i>)
<i>FFT</i>	schnelle Fourier-Transformation (englisch: <i>fast Fourier transform</i>)
<i>XPS</i>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
θ	Kontaktwinkel / °
<i>APS</i>	Ammoniumperoxodisulfat
<i>s</i>	fester Aggregatzustand (englisch: <i>solid</i>)
<i>aq</i>	aquotisiert
E_{Bind}	Bindungsenergie / eV
<i>DNA</i>	Desoxyribonukleinsäure (englisch: <i>deoxyribonucleic acid</i>)
<i>h</i>	Plancksches Wirkungsquantum / $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
ν	Frequenz / s^{-1}
<i>NP</i>	Nanopartikel
<i>AuNP</i>	Goldnanopartikel
<i>EDX</i>	energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskopie
<i>HAADF</i>	englisch: <i>high-angle annular dark-field</i>

t	Zeit / s
t_{Plasma}	Dauer der Behandlung im Radiofrequenzplasma / s
$t_{90, \text{Anspr}}$	Ansprechzeit / s
$t_{90, \text{Erhol}}$	Erholzeit / s
t_{Synthese}	Dauer der Synthese / h
$rV_{\text{Cu/FeCl}_3}$	relatives Verhältnis von Kupferfolie zu Lösungen aus Eisen(III)-chlorid (während des Transferprozesses von CVD-Graphen)
Ref	Referenz
$\alpha\text{-C}$	amorpher Kohlenstoff
LOD	Nachweisgrenze (englisch: <i>limit of detection</i>) / ppb
$\text{LOD}_{\text{Langmuir}}$	Nachweisgrenze, welche über eine Langmuir-Isotherme berechnet wurde / ppb
$\text{LOD}_{\text{Linear}}$	Nachweisgrenze, welche über eine lineare Isotherme berechnet wurde / ppb
UV	ultraviolett
AFM	Rasterkraftmikroskopie (englisch: <i>atomic-force microscopy</i>)
R	elektrischer Widerstand / Ω
$\Delta R/R_0$	relative Widerstandsänderung / %
R_0	Grundwiderstand / Ω
R_t	elektrischer Widerstand zum Zeitpunkt t / Ω
$[\Delta R/R_0]_{\min}$	Minimalwert der relativen Widerstandsänderung (in Relation zu einem je Intervall spezifischen Grundwiderstand) / %
$[\Delta R/R_0]_{\max}$	Maximalwert der relativen Widerstandsänderung (in Relation zu R_0) / %
$R_{t=0,9-1,0 \text{ h}}$	elektrischer Widerstand im Bereich von 0,9 – 1,0 h / Ω
R_{Norm}	normierter elektrischer Widerstand / %
$(\Delta R/R_0)_{\text{md}}$	Minimalwert für $\Delta R/R_0$, der zuverlässig nachgewiesen werden kann / %
T	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$
T_{Synthese}	Temperatur der Synthese / $^{\circ}\text{C}$
p	Druck / mbar
DZG	diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen
σ	Standardabweichung
f	Funktion
f^{-1}	inverse Funktion
a, q, k	Konstanten der Isothermen
x_{Analyt}	Anteil an Analytgas in Stickstoff / ppm
$(x_{\text{Analyt}})_{\text{md}}$	Minimalwert für x_{Analyt} , der zuverlässig nachgewiesen werden kann / ppm
PAK	polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff
DOPT	5,6;11,12-Di- <i>o</i> -phenylentetracen
CNF	Kohlenstoffnanofaser (englisch: <i>carbon nanofiber</i>)

1 Einleitung

Mit dem Begriff *Nanomaterialien* werden Strukturen bezeichnet, welche sich durch die Begrenzung mindestens einer räumlichen Dimension auf die Größenordnung von Nanometern auszeichnen.^[1,2] Nulldimensionale (0-D) Quantenpunkte^[3,4] und Nanopartikel^[3,5] sowie eindimensionale (1-D) Nanoröhren,^[3,6] Nanostäbe^[3,7] und Nanofasern^[8,9] sind bekannte Systeme, die im Bereich der Nanotechnologie bereits seit einigen Jahrzehnten untersucht werden. Eine potentielle Synthese oder Isolierung zweidimensionaler (2-D) Strukturen wurde dagegen schon seit den 1930er Jahren ausgeschlossen. Theoretische Studien von *Peierls*^[10,11] und *Landau*^[12] belegten, dass thermische Fluktuationen eine Fernordnung von Atomen in 2-D Kristallen bei beliebigen endlichen Temperaturen verhindern. Einzig als Bestandteil einer dreidimensionalen (3-D) Struktur, beispielsweise in Wechselwirkung mit einem Substrat, sollten derartige 2-D Schichtsysteme thermodynamisch stabil sein.^[13,14] Die Isolierung von Graphen im Jahr 2004 durch *Geim* und *Novoselov*^[15,16] veränderte jedoch diese Sichtweise grundlegend und führte zur Etablierung einer neuartigen Klasse an Nanomaterialien.

Graphen, eine einzelne Schicht aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, wurde erstmals über die mikro-mechanische Exfoliation von mehrlagigem Graphit mit einem Klebeband isoliert (Abbildung 1.1).^[15,16] Bereits erste Untersuchungen an der zweidimensionalen Monolage bewiesen deren außergewöhnliche physikalische Eigenschaften, welche direkt aus der in einer Raumrichtung begrenzten Dimension der Struktur resultieren.^[2] Eine herausragende mechanische Stabilität bei gleichzeitiger Flexibilität, masselose Dirac-Fermionen als Ladungsträger und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei optischer Transparenz sind nur einige einzigartige Charakteristika von Graphen.^[17–20]

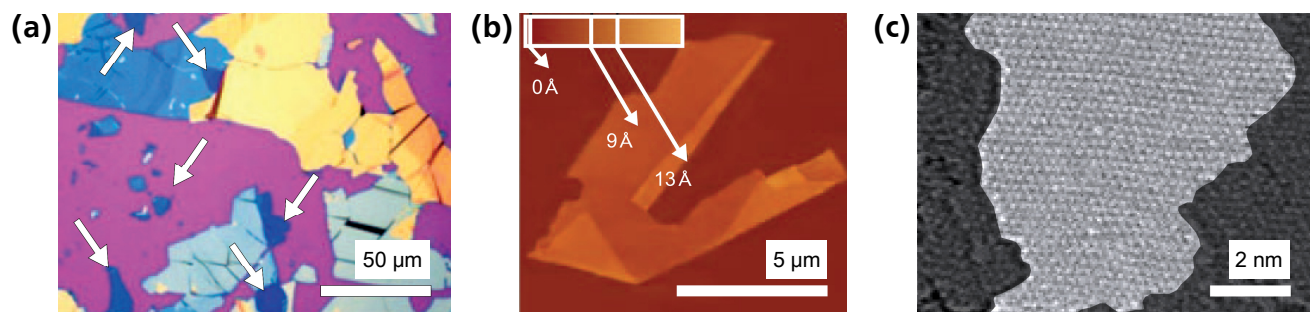


Abbildung 1.1 Mikroskopische Untersuchungen an Graphen, welches über die mechanische Exfoliation von Graphit isoliert wurde. (a) Analyse von weniglagigem Graphit auf SiO_2/Si (violett) im Lichtmikroskop (entnommen aus^[21] und modifiziert). Die Schichtdicke variiert von ~ 100 nm (gelb) bis zu wenigen Nanometern (blau), wobei die dünnsten Bereiche mit Pfeilen gekennzeichnet sind. (b) Abbildung von gefaltetem Graphen im Rasterkraftmikroskop (entnommen aus^[16] und modifiziert). (c) Hochauflöste Aufnahme von Graphen im Rastertransmissionselektronenmikroskop, wobei Bereiche mit Adsorbaten schwarz eingefärbt sind (entnommen aus^[22] und modifiziert).

Zwar stehen Graphen und darauf basierende, funktionalisierte Strukturen noch immer im Fokus der aktuellen Forschung, ausgehend von den etablierten Methoden zur Isolierung beziehungsweise Synthese der Kohlenstoffschicht wurde aber eine große Bandbreite weiterer 2-D Nanomaterialien erschlossen. Besonders eignen sich Schichtstrukturen, die analog zu Graphit zwischen den einzelnen Ebenen durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden.^[23] Monolagen aus hexagonalem Bornitrid^[16,24–26] sowie aus Dichalcogeniden von Übergangsmetallen (wie MoS_2 ,^[16,27–29] MoSe_2 ,^[29–32] WS_2 ^[33–35] und WTe_2 ^[36–38]) konnten bereits über mechanische oder chemische Exfoliation isoliert werden. Im Vergleich mit dem Halbmetall Graphen weisen derartige Schichtsysteme häufig eine Band-

lücke auf, wodurch sie als Halbleiter oder Isolatoren direkt in optoelektronischen Anwendungen eingesetzt werden können.^[39–41] Auch Schichtstrukturen aus gemischten Oxiden (wie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ^[16] und $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ^[42]) können über ähnliche Verfahren exfoliiert werden. Mit Graphen vergleichbare 2-D Materialien aus einem einzelnen Element sind ebenfalls bekannt,^[43] beispielsweise in Form von Silicen,^[44–46] Stannen,^[47–49] Phosphoren^[50–52] und Borophen.^[53,54]

Graphen bildet nicht nur den Ausgangspunkt für die Synthese und Isolierung zweidimensionaler Nanomaterialien, sondern ist auch der Grundbaustein für die wichtigsten mesoskopischen Allotrope des Elements Kohlenstoff.^[55–58] Durch das Stapeln, Aufrollen oder Falten der sp^2 -hybridisierten Monolage können sowohl nulldimensionale Fullerene,^[55,59] eindimensionale Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, englisch: *carbon nanotubes*) und Kohlenstoffnanofasern^[60–62] als auch dreidimensionales Graphit^[56,58] hergestellt werden. Eine Gegenüberstellung der einzelnen Strukturen ist in Abbildung 1.2 gegeben.

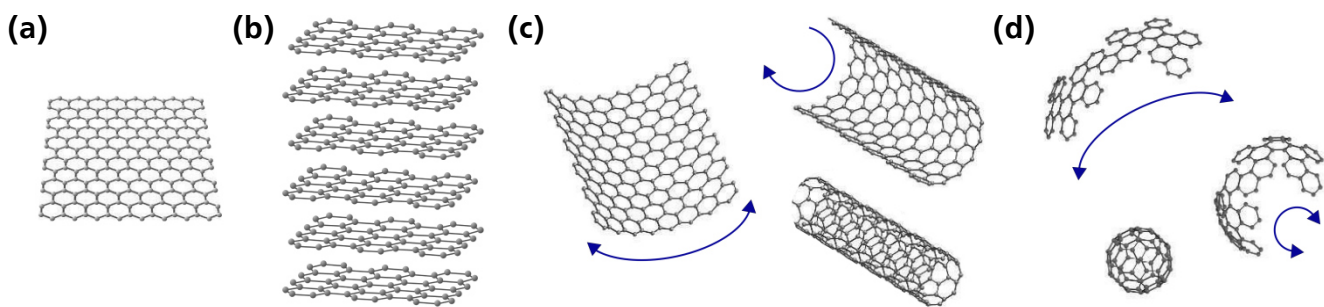


Abbildung 1.2 Auf Graphen basierende Allotrope von Kohlenstoff (entnommen aus^[57] und modifiziert). (a) Struktur des 2-D Grundbausteins Graphen. (b) Das Stapeln der Monolage führt zu 3-D Graphit. (c) Entstehung einer 1-D Kohlenstoffnanoröhre durch das Aufrollen und Verknüpfen der Kohlenstoffschicht mit sich selbst. (d) Die Struktur von 0-D Fullerenen resultiert aus dem Falten der Monolage, wobei das Graphen ebenfalls mit sich selbst verknüpft wird.

In der vorliegenden Arbeit, die in vier aufeinander aufbauende Kapitel unterteilt ist, werden die Synthese, Funktionalisierung und Applikation unterschiedlicher Kohlenstoffnanomaterialien behandelt, wobei der Schwerpunkt auf der zweidimensionalen Struktur Graphen liegt. Im ersten Kapitel wird die Monolage über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, englisch: *chemical vapor deposition*) auf einem metallischen Katalysator synthetisiert, über einen modifizierten Transferprozess auf verschiedene Substrate abgeschieden und anschließend charakterisiert. Das folgende zweite Kapitel umfasst verschiedene kovalente und nicht-kovalente Methoden für eine weiterführende Funktionalisierung des Ausgangsmaterials. Neben einer Behandlung im Radiofrequenzplasma (*rf*-Plasma, englisch: *radio frequency*) werden verschiedene Kompositstrukturen aus CVD-Graphen und Nanopartikeln sowie Kohlenstoffnanoröhren hergestellt. Das dritte Kapitel thematisiert die Applikation von Graphen im Bereich der Sensorik. Resistive Gassensoren, sogenannte *Chemoresistoren*, auf Basis von defektbehaftetem Graphen werden hinsichtlich der Detektion verschiedener toxischer Analytgase untersucht. Auch wird der Einfluss zusätzlicher Funktionalisierungen über die Methoden des zweiten Kapitels auf die chemoresistiven Eigenschaften der Sensoren analysiert. Das vierte Kapitel behandelt die Synthese von Kohlenstoffnanomaterialien über die thermische Zersetzung eines polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs. Aus dem Edukt 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen, das unter anderem ein struktureller Bestandteil von Fullerenen ist, können theoretisch diverse mesoskopische Strukturen hergestellt werden. Sowohl die Synthese von defektbehaftetem Graphen als auch von Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanofasern ist möglich. In Übereinstimmung mit dem dritten Kapitel wird eine

Applikation der Nanostrukturen in Chemoresistoren angestrebt, um ihre sensorischen Eigenschaften zu untersuchen.

Ein Überblick zum Aufbau und den Inhalten der einzelnen Kapitel ist in Abbildung 1.3 gegeben. Jedes der vier Kapitel ist gegliedert in eine individuelle Einleitung mit spezifischer Zielsetzung und umfasst die benötigten theoretischen Grundlagen zur Auswertung. Der Diskussion der Ergebnisse schließt sich eine kurze Zusammenfassung mit Ausblick auf den jeweils nächsten Teil der Arbeit an. Dem letzten Kapitel folgen eine abschließende Rekapitulation sowie der Experimentaltel und das Literaturverzeichnis.

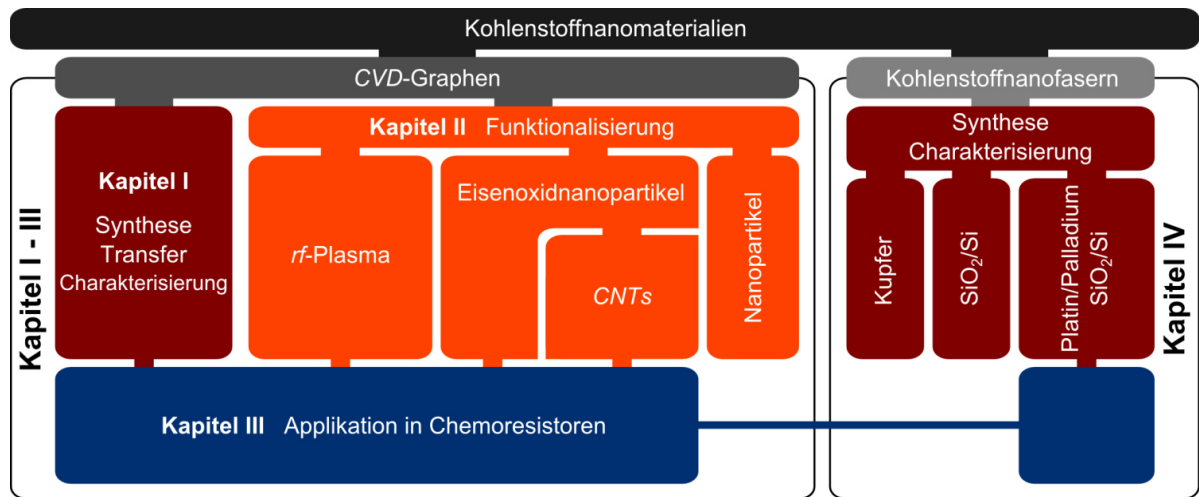


Abbildung 1.3 Schematische Gliederung der vorliegenden Arbeit mit den Inhalten der einzelnen Kapitel I – IV. Gleiche Farben repräsentieren identische Themengebiete.



Synthese, Transfer und Charakterisierung von *CVD*-Graphen

I.1 Einleitung

Das erste Kapitel der vorliegenden Arbeit thematisiert die Synthese, den Transferprozess und die Charakterisierung von Graphen. Es bildet die Grundlage für die beiden folgenden Kapitel, in denen eine Funktionalisierung der Monolage und die Applikation als sensorisch aktives Material in Chemo-resistoren angestrebt werden.

Der erste Nachweis einer zu Graphen ähnlichen Struktur lässt sich auf die Arbeiten von *Böhm* und *Clauss* aus dem Jahr 1962 zurückführen.^[63–65] Elektronenmikroskopische Untersuchungen an reduziertem Graphitoxid belegten die Synthese eines weniglagigen Schichtmaterials, welches aus bis zu 76 % Kohlenstoff bestand.^[65] Mehr als 40 Jahre später wurde diese Thematik nach der Isolierung einer einzelnen Lage aus Graphen durch *Geim* und *Novoselov* wieder aufgegriffen und neben anderen Methoden zur Synthese oder Isolierung der Monolage weiterentwickelt.^[15,16,66] Jeder dieser erarbeiteten *top-down*- oder *bottom-up*-Prozesse hat dabei Vor- und Nachteile bezüglich der Qualität und Quantität des erhaltenen Graphens sowie in Hinsicht auf die Zugänglichkeit der Methode.^[66] Das in dieser Arbeit angewendete Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung ermöglicht die reproduzierbare Synthese von ein- bis weniglagigem quasi-Graphen durch die Zersetzung eines geeigneten Kohlenstoffvorläufers an einem Katalysator bei hoher Temperatur.^[67,68] Der für eine Applikation notwendige Transferschritt vom Katalysator auf ein Zielsubstrat bildet dabei die zentrale Herausforderung bei der Verarbeitung des CVD-Graphens.^[69,70] Die typischerweise verwendeten Polymerbeschichtungen zum Schutz der Kohlenstoffschicht während des Transfers sind aufwendig zu entfernen und können durch Rückstände die Oberfläche der Monolage kontaminieren.^[71,72] Im Folgenden soll Graphen daher mittels chemischer Gasphasenabscheidung synthetisiert und über einen modifizierten Transferprozess ohne die aus der Literatur bekannten Polymerbeschichtungen abgeschieden werden.

Die Standardmethode zur Charakterisierung von Graphen bildet die Ramanspektroskopie, welche neben dem qualitativen Nachweis eine präzise Analyse der Anzahl an Schichten und des Defektgrades ermöglicht.^[73,74] Ergänzend kann mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie die Monolage mit den hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen abgebildet werden.^[75,76] Eine Untersuchung potentieller Defekte, beispielsweise in Form funktioneller Gruppen, ist über Röntgenphotoelektronenspektroskopie möglich.^[77,78] Zusätzlich zu den bereits aufgeführten Methoden werden im ersten Kapitel Kontaktwinkelmessungen an Graphen auf variierenden Substraten durchgeführt.

Im folgenden Abschnitt werden die benötigten theoretischen Grundlagen zur Synthese, dem Transferprozess und der Charakterisierung von Graphen beschrieben.



Abbildung I.1 Aktueller Stand innerhalb der schematischen Gliederung der vorliegenden Arbeit.

I.2 Theoretische Grundlagen

I.2.1 Struktur und Eigenschaften von Graphen

Der Begriff *Graphen* bezeichnet eine einzelne Schicht aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche in einer zu Graphit analogen, hexagonalen Struktur angeordnet sind.^[79] Die atomare Schichtdicke liegt übereinstimmend mit dem Lagenabstand in Graphit bei 0,34 nm.^[80] Obwohl der Begriff *Graphen* theoretisch nur für eine Monolage zulässig ist, werden in der zumeist englischsprachigen Literatur häufig auch mehrlagige Schichtsysteme als *graphene* bezeichnet. Zusätzlich sind die Varianten *bilayer* oder *double layer graphene* für ein System aus zwei Lagen und *few-layer graphene* für Systeme mit drei bis zehn Lagen gebräuchlich.^[81] In der vorliegenden Arbeit wird die Bezeichnung *quasi-Graphen* beziehungsweise *q-Graphen* für mehrlagige Schichtsysteme aus zwei bis maximal zehn gestapelten Lagen Graphen verwendet. In Abbildung I.2 ist die hexagonale Struktur der Kohlenstoffschicht schematisch dargestellt und mit einer Aufnahme, die über hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erhalten wurde, verglichen.

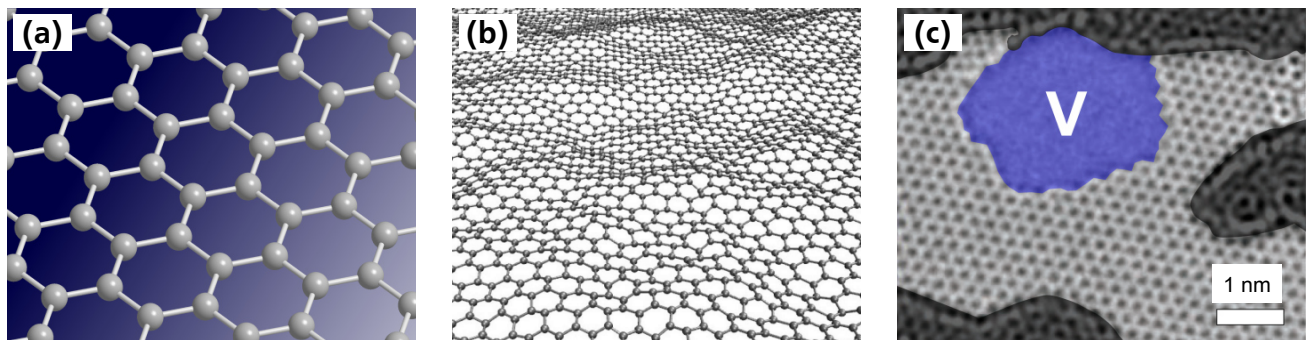


Abbildung I.2 Struktur von Graphen. (a) Schematische Darstellung der hexagonalen Anordnung sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome in Graphen. (b) Deformationen in Graphen, welche eine Zersetzung der zweidimensionalen Schicht aufgrund thermischer Fluktuationen verhindern (entnommen aus ^[82] und modifiziert). (c) Hochaufgelöste Aufnahme von Graphen im Transmissionselektronenmikroskop, in der ebenfalls die hexagonale Wabenstruktur sichtbar ist (entnommen aus ^[83] und modifiziert). Die gefärbten Bereiche kennzeichnen Adsorbate (schwarz) und das Vakuum im Hintergrund (blau, gekennzeichnet mit „V“).

Auf beliebige Substrate transferiert nimmt Graphen die Form der Oberfläche an und liegt somit im Idealfall analog zur schematischen Struktur in Abbildung I.2a vor. Ohne derartige Wechselwirkungen mit einer Substratoberfläche, beispielsweise auf einer Halterung im Transmissionselektronenmikroskop, bildet sich dagegen eine wellenartige Struktur aus (Abbildung 1.2b). Zufällige elastische Deformationen in der Ebene verhindern die Zersetzung der zweidimensionalen Lage durch thermische Fluktuationen.^[84] In Kombination mit der hohen Flexibilität von einlagigem Graphen und weniglagigem quasi-Graphen können derartige Bewegungen auch in einem Falten der Monolage auf sich selbst resultieren.^[84,85] So entstehen mehrlagige Bereiche innerhalb einer ursprünglich einzelnen Kohlenstoffschicht.

In Hinsicht auf die angestrebte Modifizierung des Transferprozesses von CVD-Graphen spielen die herausragenden mechanischen Eigenschaften der Monolage eine entscheidende Rolle. Die hohen Werte für das Elastizitätsmodul (~ 1 TPa) und die Zugfestigkeit (~ 130 GPa) belegen die Stabilität von Graphen auch unter extremer mechanischer Belastung.^[85,86] Da sich diese jedoch auf eine ideale Struktur ohne Defekte und in der Größenordnung von Mikrometern beziehen, können großflächig synthetisierte Schichten auch bereits bei der Einwirkung geringerer Kräfte zerreißen. Während des

Transferprozesses wird CVD-Graphen daher typischerweise durch das Auftragen einer Polymerbeschichtung geschützt. Vor der detaillierten Beschreibung dieses Transferschrittes werden im folgenden Abschnitt zunächst die wichtigsten Methoden zur Herstellung von Graphen vorgestellt.

1.2.2 Methoden zur Isolierung und Synthese von Graphen

Seit der Isolierung von Graphen im Jahr 2004 durch Geim und Novoselov wurden unterschiedlichste Methoden zur Synthese und Isolierung der Monolage aus Kohlenstoff erarbeitet.^[15,16] Diese lassen sich grundsätzlich in *top-down*- und *bottom-up*-Prozesse unterteilen, bei denen Graphen aus einem mehrlagigen System isoliert oder aus molekularen Vorläufern synthetisiert wird.^[66] Jede einzelne dieser Methoden besitzt dabei Vor- und Nachteile, die hinsichtlich der angestrebten Applikation abgewogen werden müssen. In den folgenden Absätzen wird eine Übersicht zu den bekanntesten Methoden gegeben, wobei, aufgrund der Verwendung in der vorliegenden Arbeit, der Fokus auf der chemischen Gasphasenabscheidung liegt.

Die erste eindeutig nachgewiesene Isolierung einer Monolage aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff gelang über die *top-down*-Methode der mechanischen Exfoliation.^[15] Hierbei werden ausgehend von Graphit mit einem Klebefilm Schichten abgetragen bis letztendlich weniglagiges quasi-Graphen bis einlagiges Graphen erhalten wird. Durch die Wahl eines geeigneten Eduktes, wie pyrolytischer Graphit (HOPG, englisch: *highly oriented pyrolytic graphite*), können so Monolagen von höchster Qualität isoliert werden. Nachteile der Methode sind die fehlende Reproduzierbarkeit, der hohe Zeitaufwand sowie die begrenzte Größe der isolierten Bruchstücke im Bereich von wenigen Mikrometern.^[87,88] Hinsichtlich größerer Umsatzmengen wurde das Prinzip der mechanischen Exfoliation daher auf Ansätze in flüssiger Phase übertragen. So können stabile Suspensionen aus Graphen in Lösung beispielsweise durch die Behandlung von dispergiertem Graphit im Ultraschall hergestellt werden.^[89–91] Eine effektivere Trennung wird darüber hinaus mit interkalierenden Ionen oder Tensiden erzielt, welche die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Schichten reduzieren.^[92–95] Dem hohen Durchsatz der Methode steht die geringe Größe der einzelnen Lagen im Bereich von Mikro- bis Nanometern gegenüber. Auch sind die isolierten Bruchstücke meist aus mehrlagigem *q*-Graphen mit stark variierender Anzahl an Schichten aufgebaut, welche zudem durch die verwendeten Hilfsreagenzien kontaminiert sein können.^[89,96] Nach demselben Grundprinzip erfolgt die Spaltung von mehrlagigem Graphenoxid, wobei bereits die auf Sauerstoff basierenden, funktionellen Gruppen die Trennung erleichtern. Die dispergierten Schichten können chemisch oder nach der Abscheidung auf ein Substrat thermisch reduziert werden, wodurch mit Graphen vergleichbare Strukturen entstehen, die jedoch einen geringen Anteil an Defekten vorweisen.^[97–99] Abschließend sei an dieser Stelle die Möglichkeit einer Exfoliation mittels Fluidodynamik, Kugelmahlen oder in überkritischen Fluiden erwähnt.^[100–106]

Die *bottom-up*-Methoden basieren dagegen auf der Synthese von Graphen aus geeigneten molekularen Vorläufern. Der am häufigsten angewendete Prozess ist dabei die chemische Gasphasenabscheidung eines Kohlenstoffvorläufers auf katalytisch aktiven Metallen. Neben einer gezielten, reproduzierbaren Synthese liegt der Vorteil der Methode in der theoretisch uneingeschränkten Größe der herstellbaren Lagen, welche einzig durch die Fläche des Katalysators limitiert wird.^[67,68] Die Qualität der erzielten Schichten erreicht zwar nicht diejenige der mechanischen Exfoliation, der prozentuale Anteil an Defekten ist jedoch gering.^[107–110] Der entscheidende Nachteil der Methode beruht auf dem für eine Applikation notwendigen Transferschritt des Graphens vom Katalysator auf das gewünschte Substrat.^[69,70,111] Eine detailliertere Betrachtung hierzu ist im folgenden Abschnitt 1.2.3 gegeben. Um einen

derartigen Transfer zu umgehen, kann Graphen auch direkt auf dem Halbleiter Silicium durch die thermische Zersetzung von Siliciumcarbid hergestellt werden. Eine industrielle Anwendung des Prozesses wird jedoch durch die geringe Größe der Schichten bei gleichzeitig hohem Kostenaufwand begrenzt.^[112,113] Darüber hinaus existieren noch weitere Methoden, welche keinem der beiden Mechanismen zugeordnet werden können und auch hinsichtlich ihrer praktischen Anwendung eine untergeordnete Rolle spielen. Als Beispiel hierfür soll das Aufschneiden und Auffalten von Kohlenstoffnanoröhren dienen.^[114–116]

In der vorliegenden Arbeit wird Graphen über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung synthetisiert. Ein Kohlenstoffvorläufer, beispielsweise Methan, wird hierzu bei Temperaturen um 1000 °C unter reduziertem oder atmosphärischem Druck auf einem Katalysator abgeschieden.^[67,68] Die erfolgreiche Synthese wurde unter anderem mit Nickel,^[117] Platin,^[118] Palladium,^[119] Ruthenium,^[120] Iridium,^[121] Cobalt,^[122] Germanium^[107] und Rhenium^[123] demonstriert, wobei typischerweise Substrate aus Kupfer^[124–127] verwendet werden. Diese ermöglichen, über den zu Grunde liegenden Wachstumsmechanismus bedingt, die Synthese einer durchgängig einlagigen Kohlenstoffschicht. Der Verlauf des CVD-Prozesses mit dem Vorläufer Methan und einer Kupferfolie als Katalysator ist in Abbildung I.3a schematisch zusammengefasst.

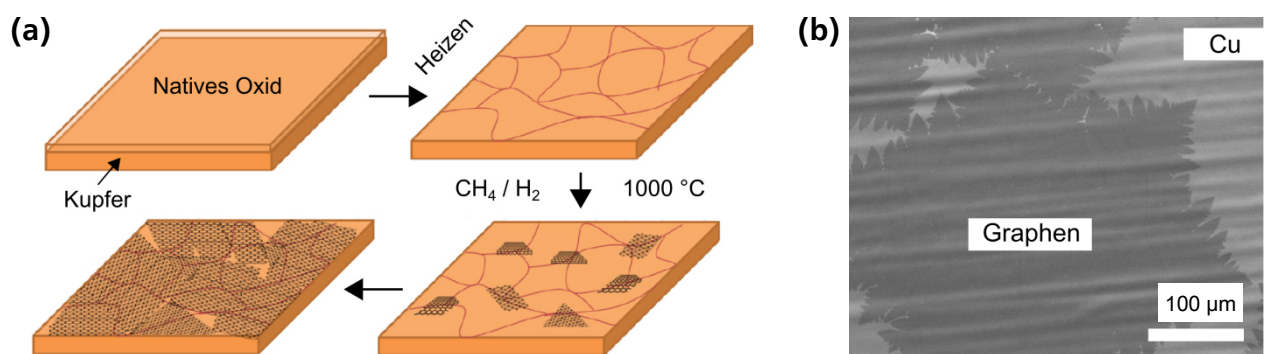


Abbildung I.3 Synthese von Graphen auf Kupfer mittels chemischer Gasphasenabscheidung. (a) Prozessschritte der Synthese (entnommen aus^[124,128] und modifiziert). Die Vorbehandlung dient der Reduzierung von Defektstellen durch die Entfernung von nativem Kupferoxid sowie dem Wachstum der Korngrenzen des Katalysators. Mit der Zersetzung des Kohlenstoffvorläufers (hier Methan) an der Kupferoberfläche beginnt die Synthese, wobei die Anzahl an Keimen von den gewählten Parametern abhängt. Mit dem Zusammenwachsen der einzelnen Bereiche ist die komplette Substratoberfläche mit Graphen bedeckt und die Synthese endet. (b) Abbildung einer wachsenden Schicht aus Graphen auf einer Kupferfolie im Rasterelektronenmikroskop (entnommen aus^[110] und modifiziert).

Der Kohlenstoffvorläufer zersetzt sich an der Oberfläche des Kupfers zu reaktiven Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich in einer hexagonalen Struktur anordnen. Das Wachstum von Graphen endet letztendlich durch die komplette Bedeckung des Katalysators mit einer Monolage aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff.^[124,129] Auf unebenen Substraten bilden jedoch Defekte, beispielsweise in Form von Falten oder auch Korngrenzen, Stellen für eine Entstehung mehrlagiger Bereiche. Daher werden die Metallsubstrate häufig einer Vorbehandlung unterzogen, wodurch eine einheitlichere Oberfläche erhalten wird.^[110,130] Die Qualität des Graphens hängt zudem von Rückständen in der Reaktionskammer und auf dem Katalysator ab, speziell in Form von Sauerstoff, welche in der Bildung funktioneller Gruppen an der Kohlenstoffschicht resultieren können.^[131,132] Im Kontrast zu dem beschriebenen Mechanismus erfolgt bei manchen Metallen, wie beispielsweise auf Nickel, das Wachstum des CVD-Graphens über eine Segregation, bei der gelöste Kohlenstoffatome an die Oberfläche des Katalysa-

tors diffundieren.^[133,134] Hierbei bildet die Entstehung mehrlagiger Schichtsysteme einen entscheidenden Nachteil.^[129,135] Kupfer als Substrat zeichnet sich zusätzlich durch vergleichsweise geringe Materialkosten aus, welche speziell in Hinsicht auf den Transferschritt mittels chemischen Ätzens ausschlaggebend sein können. Dieser notwendige Prozess für die Übertragung des Graphens auf ein beliebiges Zielsubstrat wird im folgenden Abschnitt thematisiert.

I.2.3 Transfer von CVD-Graphen

Der Transferprozess zur Abscheidung von CVD-Graphen auf einem gewünschten Zielsubstrat ist ein unumgänglicher Schritt hinsichtlich einer Applikation der Monolage. Hierfür existieren generell zwei Ansätze: entweder wird Graphen vom metallischen Katalysator abgetragen oder der Katalysator wird von der Kohlenstoffschicht entfernt.^[70,136] Erstere Methoden ähneln dem Prozess der mechanischen Exfolierung. Polymerbeschichtungen werden unter Hitze und erhöhtem Druck auf Graphen abgeschieden und die Monolage vom Katalysator abgezogen. Die abschließende Entfernung dieser Schutzschichten, welche meist mit zusätzlichen funktionellen Gruppen für eine verbesserte Adhäsion präpariert sind, ist jedoch ein entscheidender Nachteil dieses Ansatzes.^[137,138]

Die gängigeren Methoden basieren auf dem nasschemischen Ätzen des metallischen Katalysators. Durch das Platzieren des mit Graphen beschichteten Katalysators auf einer geeigneten Lösung wird die Metallfolie geätzt und das CVD-Graphen verbleibt auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Dynamik der Lösung während des Ätz- und Reinigungsprozesses übt jedoch extreme Kräfte auf die Kohlenstoffschicht aus, wodurch diese in eine Vielzahl kleiner Bruchstücke zerreißen kann, die sich auf der Oberfläche der Lösung verteilen.^[70,139,140] Daher werden häufig unterstützende Polymerfilme auf der Monolage abgeschieden. Beschichtungen aus Polymethylmethacrylat oder Polydimethylsiloxan, welche als stabilisierende Schicht während des gesamten Transferprozesses mit dem CVD-Graphen in Kontakt bleiben, verhindern das Zerreißen der Monolage.^[20,69,71,126,141–143] Nach einer Reinigung mit Wasser wird das geschützte Graphen auf dem Zielsubstrat abgeschieden, getrocknet und der Polymerfilm entfernt (Abbildung I.4).^[71,111,144]

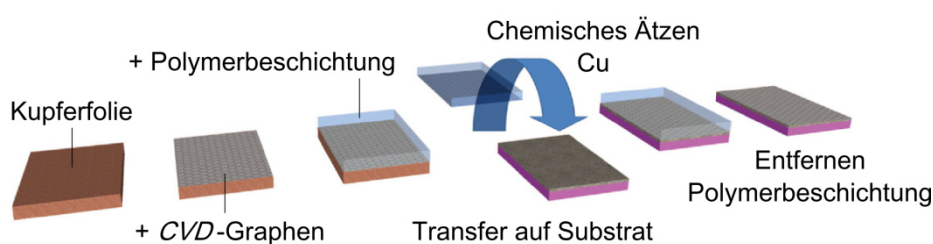


Abbildung I.4 Schematischer Ablauf des Transferprozesses von CVD-Graphen über chemisches Ätzen mit Polymerbeschichtung (entnommen aus ^[111] und modifiziert). Nach der Synthese von Graphen auf dem Katalysator (hier Kupferfolie) erfolgt das Auftragen einer schützenden Polymerbeschichtung. Die Metallfolie wird über nasschemisches Ätzen entfernt und der Verbund aus Graphen und Polymerfilm wird nach einem Reinigungsschritt auf dem Zielsubstrat abgeschieden. Zum Schluss erfolgt die Entfernung der Polymerbeschichtung.

Zwar können so kontinuierliche Lagen aus CVD-Graphen in der Größenordnung von Zentimetern transferiert werden, jedoch liegt der entscheidende Nachteil der Methode abermals in der abschließenden Entfernung des Polymers. Das chemische Ätzen der Schutzschicht resultiert nicht immer in einer vollständigen Entfernung des Polymers und kann Rückstände auf der Oberfläche des Graphens hinterlassen, welche speziell die elektronischen Eigenschaften beeinflussen können.^[71,72,145–149] Zusätz-

liche thermische Nachbehandlungen verbessern zwar die Qualität der Kohlenstoffschicht, schränken jedoch wiederum die Auswahl an Zielsubstraten stark ein.^[150–153] Jeder weitere Prozessschritt erhöht zudem die Möglichkeit einer Kontamination beziehungsweise einer Erzeugung von Defekten an der Monolage. Ein kleiner Teil der Literatur beschäftigt sich daher mit Ansätzen, bei denen der Transfer über das chemische Ätzen ohne die Beschichtung mit Polymerfilmen erfolgt.^[139,140,154–156] So kann CVD-Graphen beispielsweise an der Phasengrenze zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Dichte geschützt werden.^[154]

Für das chemische Ätzen des Katalysators können in Abhängigkeit vom verwendeten Metall unterschiedliche Ätzmittel eingesetzt werden. Bekannte Beispiele zur Entfernung von Kupfer, welches auch in der vorliegenden Arbeit genutzt wird, sind Ammoniumperoxodisulfat,^[154,157] Eisen(III)-nitrat^[71,141] und Eisen(III)-chlorid.^[158,159] Die Verwendung von Lösungen mit Eisenionen kann jedoch durch die Reaktion mit Kupfer auch in einer Kontamination des CVD-Graphens resultieren.^[160] Eine detaillierte Ausführung hierzu erfolgt im zweiten Kapitel, in dem durch eine gezielte Wahl der Ätzlösung eine kontrollierte Funktionalisierung von Graphen mit Nanopartikeln angestrebt wird. Ergänzend sei auch die Möglichkeit erwähnt den metallischen Katalysator über eine elektrochemische Delaminierung zu entfernen. Hierbei werden aber ebenfalls stabilisierende Polymerfilme zum Schutz der Kohlenstoffschicht benötigt.^[109,161,162] In Hinsicht auf eine industrielle Anwendung eines Transferprozesses für CVD-Graphen wurden die vielversprechendsten Ergebnisse über das sogenannte *roll-to-roll*-Verfahren erzielt. Hierbei wird in einem kontinuierlichen Prozess mit aneinandergereihten Walzen eine Polymerbeschichtung aufgetragen, der Katalysator chemisch geätzt, das beschichtete Graphen auf ein Zielsubstrat abgeschieden und die Schutzschicht wieder entfernt. Das Verfahren erzeugt jedoch Defekte, welche die Qualität des großflächig transferierten CVD-Graphens herabsetzen.^[157,163,164]

1.2.4 Charakterisierung von CVD-Graphen

Zur Charakterisierung des synthetisierten und transferierten CVD-Graphens werden im Verlauf des ersten Kapitels die Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Kontaktwinkelmessung angewendet. Im Folgenden sind die Grundlagen der einzelnen Methoden und die Auswertung bezüglich einer Analyse von Graphen, beziehungsweise von mehrlagigem quasi-Graphen, zusammengefasst.

Mikro-Ramanspektroskopie

Die Methode der Ramanspektroskopie ermöglicht die Analyse von festen, flüssigen und gasförmigen Systemen auf Basis der inelastischen Streuung monochromatischer Strahlung. Die resultierenden Verschiebungen in der Wellenlänge des gestreuten Lichts erlauben Rückschlüsse auf die angeregten Schwingungszustände, die wiederum charakteristischen chemischen Bindungen und Strukturen zugeordnet werden können. Einzige Voraussetzung für die Detektion bildet eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls durch eine angeregte Schwingungsmode.^[165] Die Mikro-Ramanspektroskopie weist darüber hinaus eine verbesserte Ortsauflösung über die Fokussierung der Anregungsstrahlung mit Objektiven auf.^[166] Bezüglich der Charakterisierung von Systemen aus Kohlenstoff ist die zerstörungsfreie, qualitative Analyse aller bekannten Strukturen und Modifikationen möglich.^[73,167–171]

Die repräsentativen Ramanspektren von Graphit, über mechanische Exfoliation hergestelltem Graphen und einer Kante der Monolage sind in Abbildung I.5 wiedergegeben. Die für Strukturen aus Kohlen-

stoff charakteristischen Banden D , G , D' , G^* und G' sind in den Spektren vorzufinden. Die G -Bande bei $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ist auf die Raman-aktiven E_{2G} -Moden, entartete Schwingungen in der Ebene der hexagonal angeordneten Kohlenstoffatome, zurückzuführen. Sie repräsentiert damit den Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff in Graphen. Die D -Bande bei $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ und G' -Bande bei $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ basieren auf Prozessen zweiter Ordnung der Ramanstreuung. Während das Auftreten der G' -Bande charakteristisch für Graphen ist, wird die D -Bande nur bei Anwesenheit von Defekten in der Kohlenstoffschicht detektiert.^[73,74,172] Diese können neben sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff in der sp^2 -hybridisierten Lage, beispielsweise in Form funktioneller Gruppen, auch durch eine Unterbrechung der Symmetrie innerhalb der Ebene entstehen. So ist die D -Bande im Ramanspektrum der Kante deutlich sichtbar (Abbildung I.5b), während sie in der Fläche von mechanisch exfoliertem, defektfreiem Graphen nicht detektiert wird (Abbildung I.5a). Mit steigender Intensität (I) der D -Bande bildet sich zudem eine weitere, durch Defekte induzierte Bande bei $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ aus. Diese Schulter der G -Bande wird als D' gekennzeichnet und repräsentiert mit ihrer Intensität ebenfalls den Anteil an Defekten analog zur D -Bande.^[73,74,172–174] Die G^* -Bande bei $\sim 2450\text{ cm}^{-1}$ resultiert aus einer Kombination von Obertonschwingungen und ist für die Interpretation von Graphen nur von geringer Bedeutung.^[175] Die Lage und das Intensitätsverhältnis der einzelnen Banden hängen zum Teil von der Anregungswellenlänge der monochromatischen Strahlung ab.^[73,74,172] Die angegebenen Werte der Ramanverschiebung und die im nächsten Absatz noch folgenden Charakteristika für Graphen beziehen sich auf eine Wellenlänge von 514 nm, die einer Anregungsenergie von 2,41 eV entspricht.

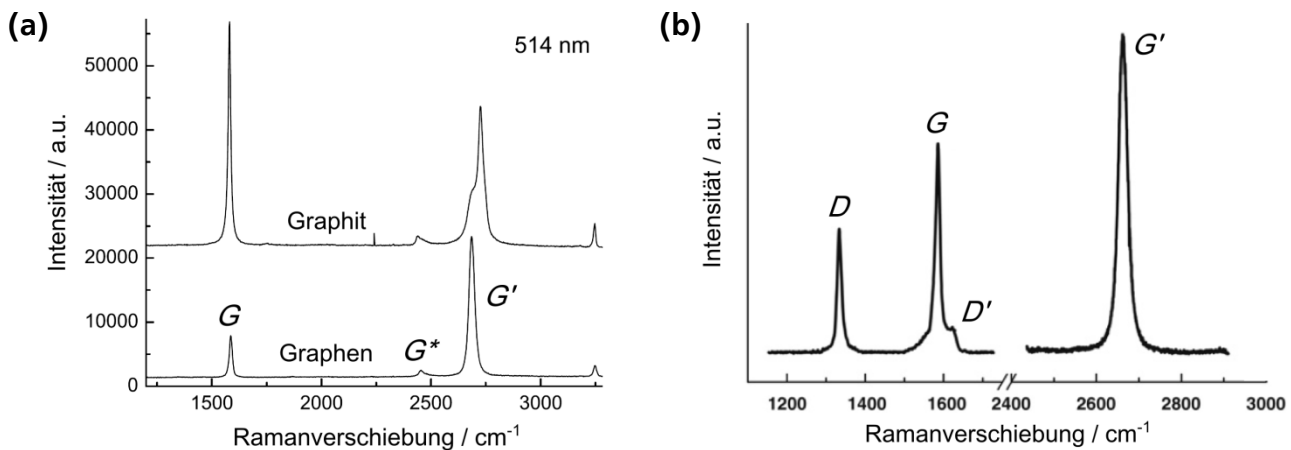


Abbildung I.5 Ramanspektren von Graphen und darauf basierender Strukturen bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. (a) Gegenüberstellung der Ramanspektren von Graphen und Graphit (entnommen aus ^[74] und modifiziert). (b) Ramanspektrum an einer Kante von Graphen (entnommen aus ^[73] und modifiziert).

Die Anzahl an Lagen in Schichtsystemen aus Graphen sowie deren Qualität kann anhand der Position und Intensitätsverhältnisse der Ramanbanden untersucht werden. Die hierfür relevanteste Bande ist die G' -Bande bei $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$. Ihre Form, Halbwertsbreite, Ramanverschiebung und Intensität im Vergleich zu den restlichen Banden ermöglicht unter anderem Rückschlüsse auf die Anzahl an Schichten in Graphen beziehungsweise mehrlagigem quasi-Graphen. So liegt das Maximum der G' -Bande für Graphen bei $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$, wohingegen sich die Position mit zunehmender Anzahl an Schichten zu höheren Ramanverschiebungen verlagert. Die Werte für zwei- und weniglagiges q -Graphen liegen dabei um $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$. Im Extremfall Graphit mit einem Maximum bei $\sim 2725\text{ cm}^{-1}$ verändert sich außerdem die Form der G' -Bande, da eine zusätzliche Schulter bei geringerer Ramanverschiebung sichtbar wird. Auch die Halbwertsbreite der Bande ($FWHM_G$) steigt von $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ für Graphen auf

$\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ für zweilagiges q -Graphen und darüber hinaus mit zunehmender Anzahl an Lagen kontinuierlich weiter an. Das Intensitätsverhältnis von G' - zu G -Bande dient ebenfalls als Anhaltspunkt zur Analyse des Schichtsystems, wobei Werte von $I_{G'}/I_G \geq 2$ auf das Vorliegen von einlagigem Graphen hindeuten.^[73,74,172,175,176] Die Qualität der Kohlenstoffschicht ist wiederum über das Verhältnis von D - zu G -Bande (I_D/I_G) gegeben, das den Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff in der sp^2 -hybridisierten Lage beschreibt. Je kleiner der Wert, desto geringer ist der Defektgrad durch funktionelle Gruppen und Kanten. Abhängig von der Art und dem Anteil an Defekten lässt sich zudem die D' -Bande im Spektrum nachweisen.^[73,172–174]

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht die Abbildung dünner Schichten im atomaren Maßstab durch die Streuung von Elektronen beim Durchstrahlen der Probe. Einzige Limitierung bildet die Schichtdicke, die, abhängig von der gewählten Beschleunigungsspannung, maximal mehrere hundert Nanometer betragen darf. Der Kontrast setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen, unter anderem aus der Ordnungszahl (Z), der Schichtdicke und der Beugung an Netzebenen kristalliner Regionen. Der Z -Kontrast resultiert aus Atomen unterschiedlicher Ordnungszahl, wobei schwerere Atome die Elektronen stärker ablenken und dadurch im normalen Abbildungsmodus, dem Hellfeld, dunkler erscheinen. Gleiches gilt für zunehmend dickere Schichten. Die Elektronen können darüber hinaus an Netzebenen gebeugt werden, wodurch diese Stellen ebenfalls dunkler erscheinen.^[177]

Hinsichtlich der Untersuchung von Graphen beziehungsweise q -Graphen wird die Transmissionselektronenmikroskopie primär zur Bestimmung der Anzahl an Schichten sowie zum Nachweis möglicher Kontaminationen eingesetzt (Abbildung I.6).^[75,76,160,178,179] Da ein Durchstrahlen nur dann möglich ist, wenn die Kohlenstoffschicht nicht in Wechselwirkung mit einem Substrat steht, resultiert die hohe Flexibilität der Monolage häufig in einer lokalen Faltenbildung zu mehrlagigem quasi-Graphen.^[84,85] Metallische Kontaminationen, beispielsweise vom Katalysator des CVD-Prozesses, heben sich wiederum aufgrund des höheren Z -Kontrastes in Relation zur niedrigen Ordnungszahl von Kohlenstoff deutlich ab.^[160]

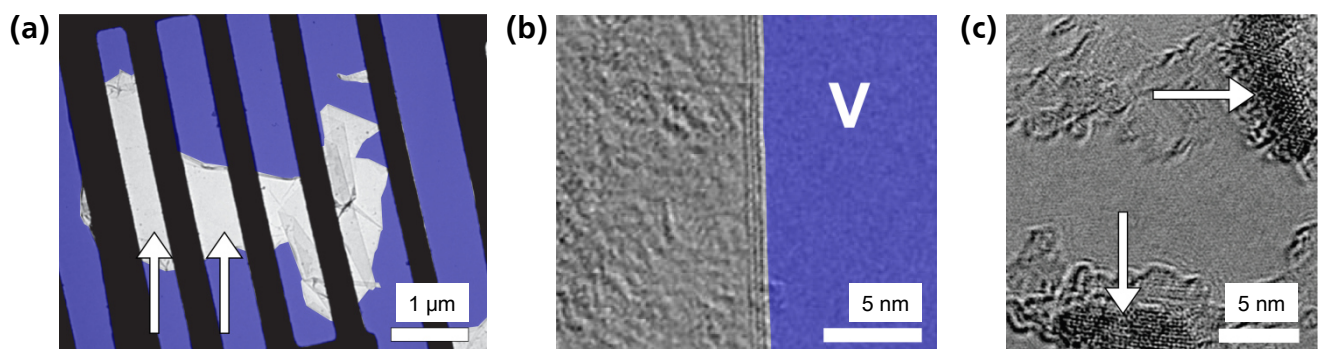


Abbildung I.6 Aufnahmen von Graphen im Transmissionselektronenmikroskop. Das Vakuum im Hintergrund ist blau hervorgehoben. (a) Graphen auf einer Halterung (entnommen aus^[84] und modifiziert). Mit den Pfeilen ist der einlagige Bereich gekennzeichnet, wohingegen sich in der rechten Hälfte die Monolage zu quasi-Graphen aufgefaltet hat. (b) Kante von dreilagigem quasi-Graphen (entnommen aus^[157] und modifiziert). (c) Nachweis metallischer, kristalliner Verunreinigungen an quasi-Graphen (entnommen aus^[160] und modifiziert).

Ein Nachteil bei der Untersuchung von Graphen im Transmissionselektronenmikroskop bildet die Empfindlichkeit für induzierte Defekte durch die Bestrahlung bei typischerweise hohen Beschleunigungs-

spannungen von 100 – 300 keV.^[180–182] Dieser sogenannte *knock-on damage* kann durch die Reduzierung der Spannung auf 80 keV vermieden werden. Eine atomare Auflösung ist jedoch nur in Geräten möglich, die aus der verringerten Beschleunigungsspannung resultierende Abbildungsfehler ausgleichen.^[183–186] Ein weiteres Problem bilden Adsorbate, welche sich während der Präparation an der Kohlenstoffschicht anlagern und die Abbildung einschränken können. Gleiches gilt für Reste an Chemikalien, wie beispielsweise Polymere, die während des Transferprozesses mit dem CVD-Graphen in Kontakt gekommen sind und anschließend nicht wieder vollständig entfernt wurden.^[179,187–189]

Parallel zur Abbildung der Kohlenstoffschicht sind im Transmissionselektronenmikroskop noch weitere Analysemethoden durchführbar. Beispiele sind die Feinbereichsbeugung, die energiedispersive Röntgenspektroskopie und die Elektronenenergieverlustspektroskopie. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt jeweils in den theoretischen Grundlagen der Kapitel, in denen die Methoden angewendet werden.

Feinbereichsbeugung

Die Methode der Feinbereichsbeugung basiert auf dem Prinzip der Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop. Sie ermöglicht eine selektive Untersuchung der Kristallstruktur in einem lokal begrenzten Bereich, woraus sich die Abkürzung *SAED* für den englischen Begriff *selected area electron diffraction* herleitet. Zum Primärstrahl parallel verlaufende Elektronenstrahlen werden im ausgewählten Bereich am Kristallgitter der Probe gebeugt und erzeugen so ein charakteristisches Beugungsmuster im reziproken Raum. Neben der direkten Anwendung der Feinbereichsbeugung ist auch eine Simulation derartiger Beugungsmuster mittels schneller Fourier-Transformation (*FFT*, englisch: *fast Fourier transform*) an hochaufgelösten Aufnahmen möglich.^[177] Hinsichtlich der Analyse von Graphen wird die Feinbereichsbeugung nicht nur für einen Nachweis der hexagonalen Anordnung der Kohlenstoffatome angewendet,^[84,190–194] sondern kann auch zur Unterscheidung der Monolage von mehrlagigem quasi-Graphen eingesetzt werden.^[195] Zudem lässt sich der Rotationswinkel zwischen mehreren gestapelten Schichten aus dem Beugungsmuster bestimmen.^[196,197]

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*XPS*, englisch: *X-ray photoelectron spectroscopy*) beruht auf der Erzeugung von Photoelektronen an der Oberfläche eines Festkörpers durch die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Eine Analyse der kinetischen Energie dieser Photoelektronen erlaubt Rückschlüsse auf die Bindungsenergie, die wiederum charakteristisch für das jeweilige Element ist. Neben dem qualitativen Nachweis der Zusammensetzung einer Materialoberfläche sind Analysen der Bindungs- und Oxidationszustände sowie eine quantitative Untersuchung der Anteile verschiedener Elemente und Bindungstypen möglich.^[198] Der entscheidende Nachteil bei der Analyse von Graphen ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen von wenigen Nanometern. So wird neben der Kohlenstoffschicht auch das notwendige Substrat darunter analysiert.^[199] Die Auswertung der *C1s*-Spektren im Bereich von 280 – 295 eV lässt jedoch qualitative und quantitative Rückschlüsse auf vorhandene funktionelle Gruppen beziehungsweise Heteroatome an der Monolage zu (Abbildung I.7).^[77] Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird daher häufig zur Charakterisierung von Graphen nach einer erfolgten Funktionalisierung, beispielsweise durch eine Behandlung im Plasma, eingesetzt. An das erhaltene Spektrum werden hierzu charakteristische Einzelkurven für unterschiedliche Bindungstypen angepasst, bis der theoretische Kurvenverlauf mit den experimentellen Daten übereinstimmt.^[78,200–203]

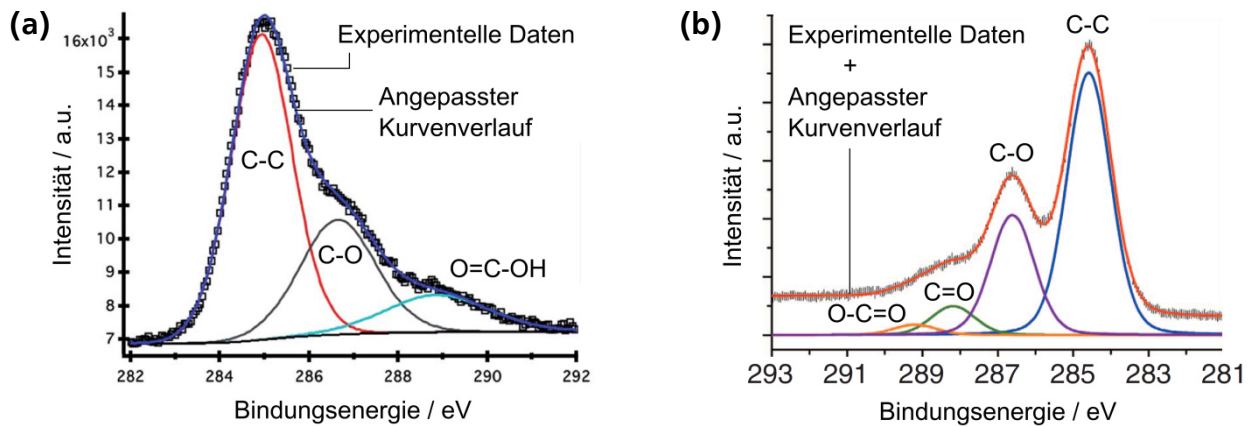


Abbildung I.7 Analyse des Funktionalisierungsgrades von Graphen und Graphenoxid über die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Die C1s-Spektren verlaufen in ihrer Auftragung der Bindungsenergie entgegengesetzt. (a) CVD-Graphen nach dem Transfer mit einer Polymerbeschichtung aus Polymethylmethacrylat (entnommen aus ^[78] und modifiziert). (b) Strukturiertes Graphenoxid (entnommen aus ^[200] und modifiziert).

Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung ermöglicht die Untersuchung von Festkörperoberflächen durch die Analyse der Tropfenkontur abgeschiedener Flüssigkeiten. Je nach Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle mit der Substratoberfläche ändert sich die Form des Tropfens und damit auch der Kontaktwinkel (θ). Dieser wird über eine Tangente am Schnittpunkt der drei Phasen aus Festkörperoberfläche, flüssigem Tropfen und der umgebenden Atmosphäre definiert.^[204] Bei der üblichen Verwendung von Wasser wird zwischen hydrophilen ($\theta < 90^\circ$), hydrophoben ($\theta > 90^\circ$) und superhydrophoben Oberflächen ($\theta > 150^\circ$) unterschieden.^[205] Die Kontaktwinkelmessung wird typischerweise zum Nachweis erfolgreicher Funktionalisierungen an Festkörpern eingesetzt und ermöglicht darüber hinaus eine Berechnung der freien Oberflächenenergie.^[206–208]

Die Untersuchung von Graphen beziehungsweise von mehrlagigem quasi-Graphen über die Methode der Kontaktwinkelmessung ist komplex, da die Tropfenkontur sowohl von der Anzahl an Schichten als auch vom darunter liegenden Substrat beeinflusst werden kann (Abbildung I.8).^[209,210]

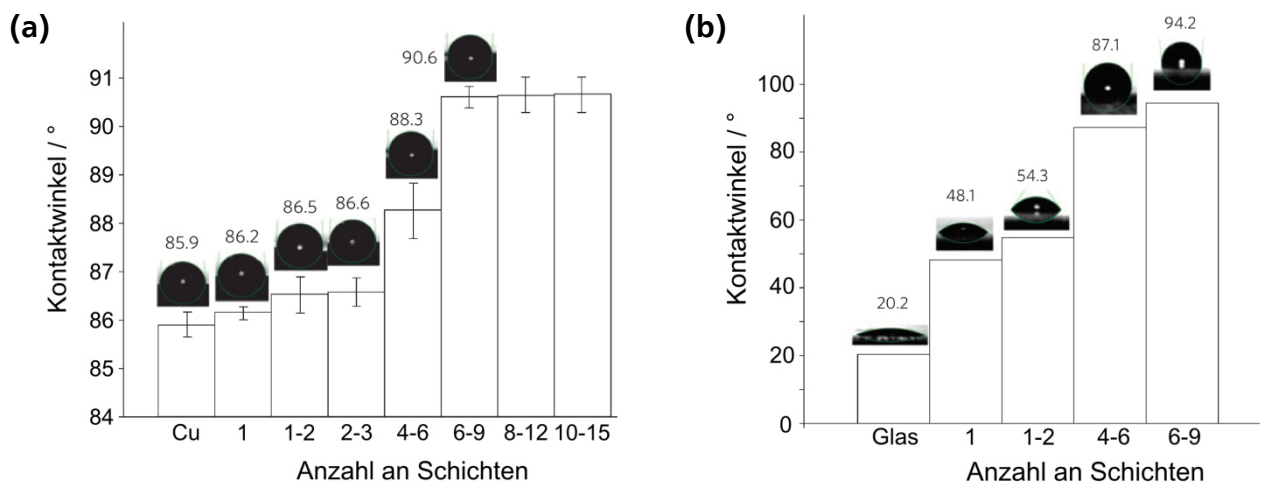


Abbildung I.8 Kontaktwinkel auf (a) Kupfer und (b) Glas in Abhängigkeit von der Beschichtung mit Graphen beziehungsweise mit mehrlagigem quasi-Graphen (entnommen aus ^[209] und modifiziert).

Zwar steigt der Kontaktwinkel mit zunehmender Anzahl an Schichten kontinuierlich an, jedoch variiert das Ausmaß dieser Veränderung von Substrat zu Substrat.^[209,210] Ein konstanter Wert stellt sich erst ab einer Zahl von mehr als zehn Schichten ein, die als Abgrenzung zwischen quasi-Graphen und Graphit angesehen werden kann. Darüber hinaus zeigt Graphen auf bestimmten Substraten den Effekt der Benetzungstransparenz. Hierbei unterscheidet sich der Kontaktwinkel der unbeschichteten Oberfläche nicht oder nur geringfügig von der mit Graphen beschichteten Oberfläche.^[209,211,212] Ein Beispiel für ein derartiges Substrat ist das für die chemische Gasphasenabscheidung verwendete Kupfer, wodurch ein direkter Nachweis der Synthese von Graphen über die Kontaktwinkelmessung auf dem Katalysator nicht möglich ist.^[209] Die Bestimmung des Kontaktwinkels von Graphen ohne Wechselwirkungen mit einem Substrat ist das Thema theoretischer Arbeiten.^[213]

I.3 Motivation und Zielsetzung

Die Zielsetzung des ersten Kapitels dieser Arbeit bilden die Synthese von Graphen über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung, der Transfer auf ein variables Substrat und die abschließende Charakterisierung des synthetisierten Materials. Ein Schwerpunkt liegt auf der Optimierung der Prozessparameter für die Synthese von CVD-Graphen. Die chemische Gasphasenabscheidung von Methan auf einer Kupferfolie resultiert im Idealfall in der Synthese von einlagigem Graphen, wobei unter den gegebenen Bedingungen die Synthese einer Monolage mit vereinzelt Bereichen zusätzlicher Schichten eine realistische Zielsetzung ist. Dieses weniglagige quasi-Graphen auf Kupferfolie bildet das Ausgangsmaterial für den Transferprozess über chemisches Ätzen. Die aus der Literatur bekannte Methode soll dahingehend modifiziert werden, dass die Kohlenstoffschicht nicht mit einer Polymerbeschichtung in Kontakt kommt und so zusätzliche Schritte zur Reinigung des Graphens überflüssig werden. Das abschließende Ziel des ersten Kapitels bildet eine vollständige Charakterisierung des synthetisierten und transferierten CVD-Graphens. Neben einer Optimierung der Synthese und dem Nachweis eines erfolgreichen Transfers dient sie als Grundlage für die in *Kapitel II* angestrebte Funktionalisierung.

I.4 Ergebnisse und Diskussion

I.4.1 Synthese von Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Die Synthese von Graphen erfolgt mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupferfolie bei einer Temperatur von 1000 °C und unter reduziertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre. Die verwendete Kupferfolie wird direkt vor diesem eigentlichen Schritt der Synthese für 40 min bei 1000 °C in 5 mbar Wasserstoff vorbehandelt. Dies dient der Reduzierung von nativem Kupfer(II)-oxid zu Kupfer und bewirkt gleichzeitig eine Rekristallisation des Katalysators. Die wachsende Korngröße resultiert in einer glatteren, gleichmäßigeren Oberfläche, wodurch letztendlich die Keimbildung deutlich reduziert wird. Aufgrund der ursprünglichen Beschaffenheit der unbehandelten, gewalzten Kupferfolie sowie deren Reinheitsgrad von nur 99,8 % sind eine vollständige Entfernung aller Defektstellen

und damit die Synthese von monolagigem Graphen jedoch unrealistisch.^[214,215] Hierzu wären zeit- und kostenintensivere Präparationsmethoden oder qualitativ hochwertigere Substrate notwendig. Im Anschluss an den Syntheseschritt wird die Folie mit CVD-Graphen rapide auf Raumtemperatur abgekühlt, indem sie innerhalb der Wasserstoffatmosphäre mit einer magnetischen Halterung aus der Heizzone des Ofens entfernt wird. Die verringerte Reaktionszeit im Vergleich zu einer langsamen Abkühlphase reduziert die Keimbildung, wodurch der Anteil an Defekten in der Kohlenstoffschicht weiter gesenkt wird.^[216] Gleichzeitig wird auch die Segregation von gelöstem Kohlenstoff verhindert, die jedoch für Substrate aus Kupfer, aufgrund der sehr geringen Löslichkeit, nur einen untergeordneten Einfluss auf die Qualität des synthetisierten CVD-Graphens hat.^[217,218]

I.4.2 Modifizierter Transferprozess für CVD-Graphen

Der modifizierte Transferprozess zur Abscheidung von CVD-Graphen auf einem beliebigen Zielsubstrat basiert grundsätzlich auf dem chemischen Ätzen des Katalysators. Anstelle einer schützenden Polymerbeschichtung, welche mit der gesamten Monolage in Kontakt steht, wird die Kupferfolie jedoch nur in einen Polymerrahmen eingefasst (Abbildung I.9). Nach der Entfernung des Katalysators schützt dieser gezielt die Ränder des freiliegenden CVD-Graphens, welche die anfälligsten Stellen für die Entstehung von Rissen in der kontinuierlichen Kohlenstoffschicht sind. Ohne die Umrandung würde die Monolage dagegen in unzählige kleine Bruchstücke zerreißen, die sich auf der Oberfläche der Lösung verteilen. Im Vergleich zu einer vollständigen Beschichtung kommt nur ein kleiner Randbereich des CVD-Graphens mit dem Klebefilm in Kontakt, welcher bei der abschließenden Entfernung der Polymerumrandung ebenfalls abgetragen wird. Zusätzlich grenzt der Rahmen die Position der Monolage auf der Lösung ein, wodurch das Aufnehmen der nahezu unsichtbaren Schicht mit einem Substrat am Ende des Transferprozesses erleichtert wird.

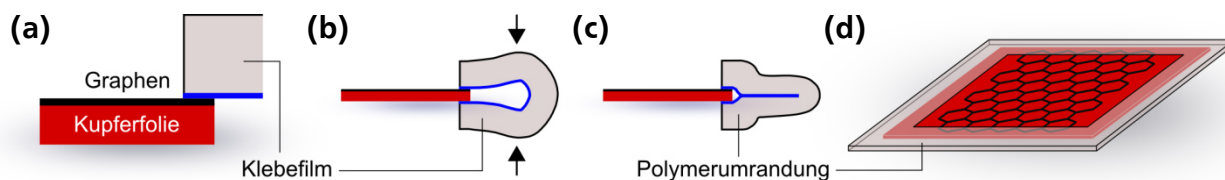
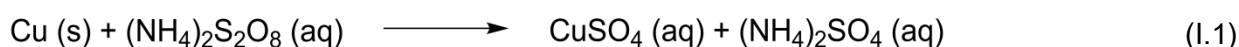


Abbildung I.9 Anbringen der Polymerumrandung an CVD-Graphen auf Kupferfolie für den modifizierten Transferprozess. Der Rahmen besteht aus gewöhnlichem Klebefilm, der an den Rändern der Folie an Ober- und Unterseite befestigt und mit sich selbst verklebt wird. Entgegen der vereinfachten Darstellung in (d) besteht die Umrandung aus vier einzelnen Streifen (einer je Rand der Folie), die so miteinander verklebt werden, dass sie einen kontinuierlichen Rahmen bilden.

Nach dem Anbringen der Polymerumrandung wird die präparierte Kupferfolie in einem eigens angefertigten Zweikammersystem mit einer wässrigen Lösung aus Ammoniumperoxodisulfat (APS) geätzt (Reaktionsgleichung I.1). Das entstehende Kupfer(II)-sulfat ist gut in Wasser löslich und wird in den folgenden Reinigungsschritten aus dem System entfernt.



Der gesamte Ablauf des modifizierten Transferprozesses ist in Abbildung I.10 zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Teilschritte erfolgt im Experimententeil in *Abschnitt 3.2 – Modifizierter Transferprozess für CVD-Graphen*.

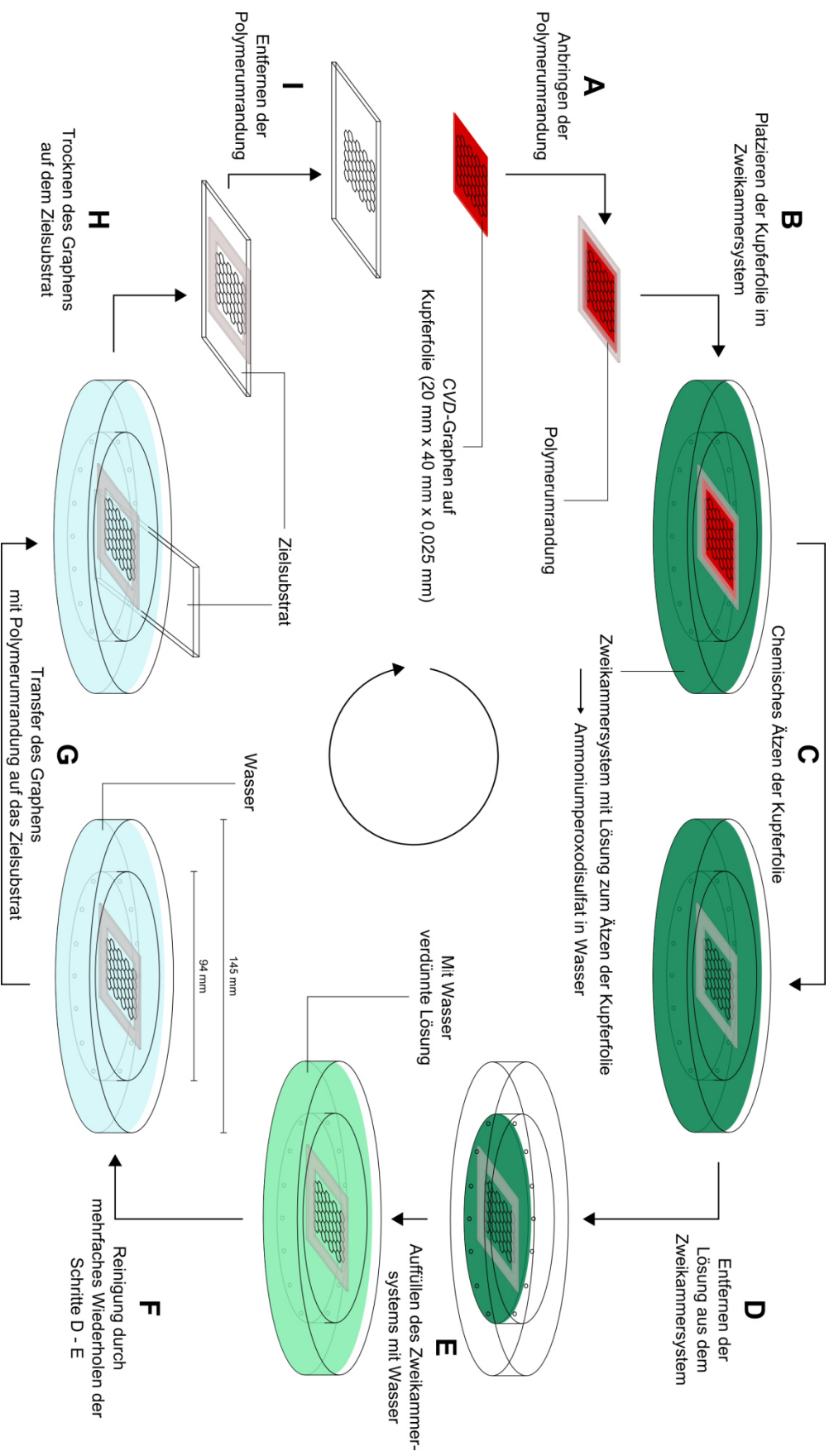


Abbildung I.10 Modifizierter Transferprozess für CVD-Graphen ohne Polymerbeschichtung. (A) Anbringen einer Polymerumrandung an CVD-Graphen auf Kupferfolie. (B) Platzieren der Kupferfolie mit Graphen auf der Lösung zum Ätzen in der inneren Kammer des Zweikammersystems. Die innere und äußere Kammer stehen über Verbindungslöcher am unteren Ende der Trennwand in Kontakt. (C) Chemisches Ätzen der Kupferfolie mit einer wässrigen Lösung aus Ammoniumperoxodisulfat. (D) Vollständiges Entfernen der Lösung aus dem gesamten Zweikammersystem über die äußere Kammer. Das freiliegende Graphen mit Polymerumrandung verbleibt auf dem mit Lösung benetzten Grund der inneren Kammer. (E) Auffüllen des Graphen gereinigt. (G) Transfer des CVD-Graphens mit Polymerumrandung auf ein beliebiges Zielsubstrat. Hierzu wird das Substrat seitlich eingetaucht und das Graphen von unten aufgenommen. (H) Trocknen des CVD-Graphens mit Polymerumrandung bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Verdunsten des Wassers. (I) Entfernen der Polymerumrandung. Zum besseren Anhaften des Graphens am Substrat ist eine Nachbehandlung bei Temperaturen von 100 – 150 °C möglich.

Speziell während der Reinigungsschritte ist das unbeschichtete CVD-Graphen der Dynamik der Lösung ausgesetzt, wobei die auftretenden Kräfte zum Zerreißen der Monolage führen können. Die Polymerumrandung allein reicht hierbei nicht aus, um die physikalische Belastung kompensieren zu können. Deswegen wird der Ätzprozess in einem Zweikammersystem durchgeführt, welches die auftretende Flüssigkeitsbewegung auf ein Minimum reduziert. Die Entnahme der Lösungen und das Auffüllen des gesamten Systems mit Wasser erfolgt ausschließlich über die äußere Kammer, während sich das CVD-Graphen in der inneren Kammer befindet. Da beide Kammern nur über wenige Verbindungsöffnungen am unteren Ende der Trennwand in Kontakt stehen, werden die Bewegungen der Lösung in der äußeren Kammer abgefangen. Im Idealfall beschränkt sich die Bewegung des CVD-Graphens auf die vertikale Richtung und die physikalische Belastung in horizontaler Richtung bleibt vernachlässigbar gering.

Die erarbeitete Kombination aus schützender Polymerumrandung und Zweikammersystem ermöglicht den Transfer kontinuierlicher Schichten an CVD-Graphen. Zusätzliche Schritte, wie sie zur Entfernung von Polymerbeschichtungen in der Literatur häufig angewendet werden, sind nicht notwendig.

1.4.3 Charakterisierung von transferiertem CVD-Graphen

Ein repräsentatives Ramanspektrum des synthetisierten CVD-Graphens, welches über den modifizierten Transferprozess auf Siliciumdioxid/Silicium abgeschiedenen wurde, ist in Abbildung I.11 dargestellt. Die Anregungswellenlänge liegt bei 514 nm. Das Spektrum weist vier charakteristische Banden auf: *D*- ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), *G*- ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), *G**- ($\sim 2450\text{ cm}^{-1}$) und *G'*-Bande ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$). Der Fokus der Auswertung liegt jedoch nur auf *D*-, *G*- und *G'*-Bande, da ihre Position und Form, sowie die Intensitätsverhältnisse der Banden zueinander, Rückschlüsse auf die Qualität der synthetisierten Schichten ermöglichen. Für eine bessere Gegenüberstellung ist in allen folgenden Ramanspektren die Bande mit der höchsten Intensität auf 100 % normiert (I_{Norm}).

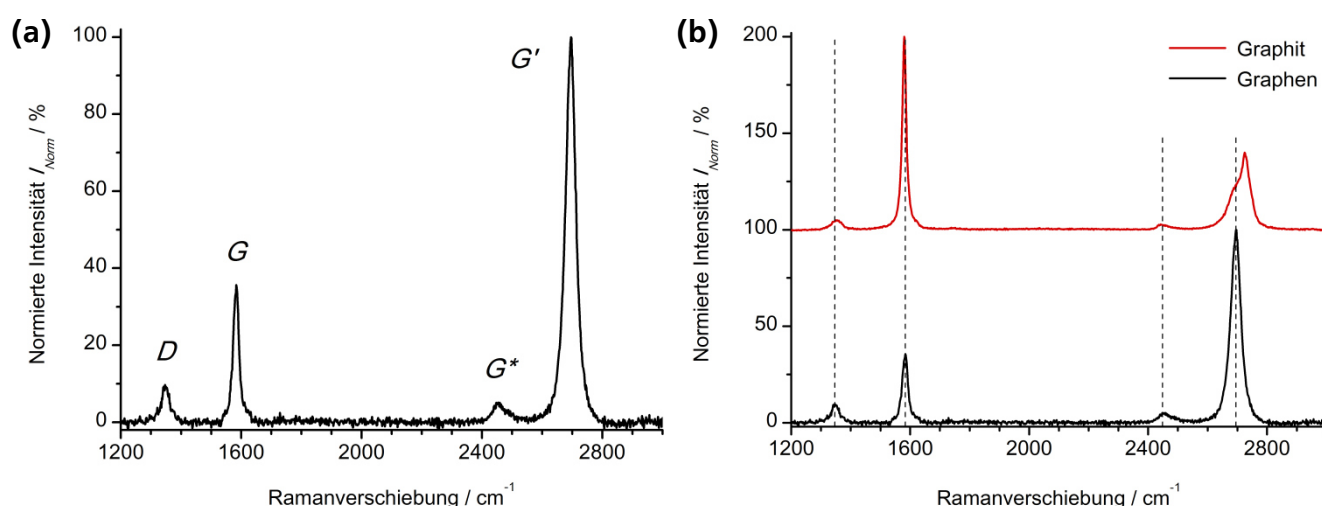


Abbildung I.11 Charakterisierung des transferierten CVD-Graphens auf SiO_2/Si mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Repräsentatives Ramanspektrum im Bereich von $1200 - 3000\text{ cm}^{-1}$ mit den charakteristischen Banden *D*, *G*, *G** und *G'*. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von transferiertem CVD-Graphen und Graphit.

Im Vergleich mit Graphit werden die Unterschiede im Ramanspektrum von Graphen speziell an Form, Position und Intensität der *G'*-Bande deutlich. Bei sinkender Halbwertsbreite und steigender Intensität

fällt die Ramanverschiebung des Intensitätsmaximums auf Werte unterhalb von 2700 cm^{-1} . Durch die statistische Auswertung von Ramanspektren individueller Proben über einen Zeitraum von drei Jahren (Abbildung I.12) sowie die Berechnung von Mittelwerten samt Standardabweichung (Tabelle I.1) kann die durchschnittliche Anzahl an Lagen und die Qualität des CVD-Graphens nachgewiesen werden.

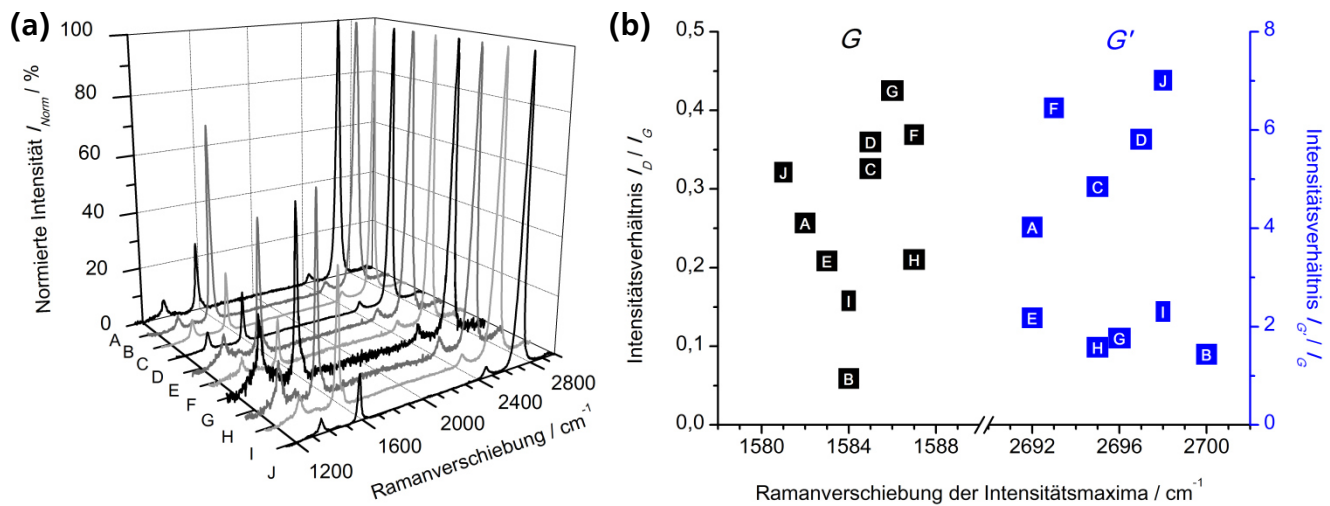


Abbildung I.12 Statistischer Überblick zur Charakterisierung des transferierten CVD-Graphens mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Übersicht zu Ramanspektren zehn individueller Proben. (b) Überblick zu den Positionen der Intensitätsmaxima von G- und G'-Bande sowie den Intensitätsverhältnissen I_D / I_G und $I_{G'} / I_G$ individueller Proben. Die mit identischen Buchstaben gekennzeichneten Werte beziehen sich auf das gleiche Ramanspektrum aus (a) und die in blau dargestellten Werte korrelieren mit der zweiten Ordinate.

Tabelle I.1 Ergebnis der statistischen Untersuchung von CVD-Graphen (> 50 Proben) mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung angegeben.

<i>D</i> -Bande	Position / cm^{-1}		Intensitätsverhältnis		Halbwertsbreite <i>G'</i> -Bande / cm^{-1}
	<i>G</i> -Bande	<i>G'</i> -Bande	I_D / I_G	$I_{G'} / I_G$	
1348 +/- 2	1584 +/- 2	2696 +/- 3	0,3 +/- 0,1	3,7 +/- 2,1	43 +/- 7

In Abbildung I.12b sind die Positionen der Intensitätsmaxima von G- und G'-Bande sowie die Intensitätsverhältnisse I_D / I_G und $I_{G'} / I_G$ zehn unabhängiger Proben zusammengefasst. Mit identischen Buchstaben gekennzeichnete Werte beziehen sich dabei auf das gleiche Ramanspektrum aus Abbildung I.12a. Die schwarzen Quadrate korrelieren mit der ersten Ordinate und geben das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande wieder. Dieser Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff repräsentiert den Defektgrad in der sp^2 -hybridisierten Monolage und fällt mit einem Durchschnittswert von $I_D / I_G = 0,3$ für CVD-Graphen relativ gering aus. Die Intensität der D-Bande resultiert neben Kanten auch aus funktionellen Gruppen, welche durch Reste an Sauerstoff während des CVD-Prozesses an der Kohlenstoffschicht entstehen können. Theoretisch weist nur defektfreies Graphen keinerlei D-Bande im Ramanspektrum vor.

Auf der Abszisse korrelieren die schwarzen Quadrate mit der Ramanverschiebung des Intensitätsmaximums der G-Bande, die blauen Quadrate mit der Verschiebung der G'-Bande. Die Positionen beider Banden dienen als Anhaltspunkt für die Anzahl an Schichten in mehrlagigen System aus Graphen. Die durchschnittlichen Werte in Tabelle I.1 von 1584 cm^{-1} (G-Bande) und 2696 cm^{-1} (G'-Bande) identifizieren das synthetisierte Material als zweilagiges quasi-Graphen, wobei unter Berücksichtigung der Standardabweichung auch Bereiche mit einlagigem Graphen vorliegen. Das an der zweiten Ordinate

aufgetragene Verhältnis der Intensitäten von G' - zu G -Bande, korrelierend mit den blauen Quadraten, ermöglicht zusätzliche Rückschlüsse auf die Anzahl an Schichten. Unter Berücksichtigung der hohen Standardabweichung liegen die Werte bei $I_{G'}/I_G \geq 2$, wodurch ebenfalls die Synthese von quasi-Graphen mit einer durchschnittlichen Anzahl von 1 – 2 Schichten belegt werden kann. Ergänzend und in Übereinstimmung mit diesem Ergebnis liegt die mittlere Halbwertsbreite der G' -Bande bei 43 cm^{-1} .

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht die Visualisierung von Graphen im Nanometerbereich mit bis zu atomarer Auflösung. Die hexagonale Anordnung der Kohlenstoffatome, die Anzahl an Lagen in quasi-Graphen sowie potentielle Verunreinigungen durch metallische Rückstände können direkt nachgewiesen werden. In Abbildung I.13 sind repräsentative Aufnahmen des synthetisierten CVD-Graphens dargestellt, das über den modifizierten Transferprozess auf beschichtete Kupfernetze abgeschieden wurde. Die Kohlenstoffschicht weist eine deutliche Faltenbildung auf, die speziell an den Rändern zum Vakuum auftritt. Die geringe Schichtdicke lässt sich auch bei niedriger Auflösung bereits durch den geringen Kontrast des quasi-Graphens zum Vakuum erkennen. Einzige Ausnahme bilden die stark gefalteten Bereiche, welche, bedingt durch die lokal höhere Schichtdicke, einen stärkeren Kontrast im Hellfeld aufweisen. Bei hoher Vergrößerung wird der Aufbau der Schichtstruktur aus einer kontinuierlichen Monolage sichtbar, auf der Bereiche einer zweiten Lage vorliegen (Abbildung I.13e). Dies bestätigt die Ergebnisse der Ramanspektroskopie, mit der bereits eine durchschnittliche Anzahl von ein bis zwei Schichten und damit die Synthese von weniglagigem quasi-Graphen nachgewiesen wurde. Insbesondere der niedrige Reinheitsgrad der als Katalysator verwendeten Kupferfolie von nur 99,8 % verhindert die Synthese einer homogenen Monolage aus einer einzelnen Kohlenstoffschicht. Metallische Rückstände sind in den Aufnahmen nicht zu erkennen und bestätigen den aus der Literatur bekannten Ätzprozess von Kupfer mit Ammoniumperoxodisulfat.

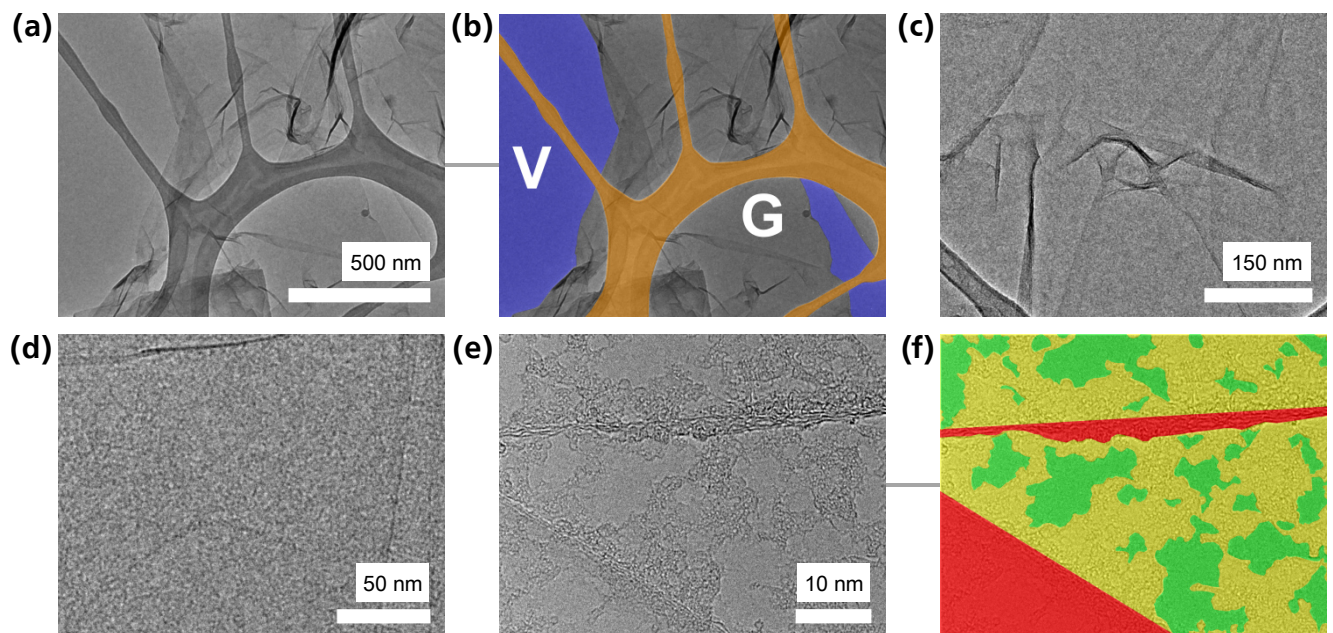


Abbildung I.13 Charakterisierung des transferierten CVD-Graphens auf beschichteten Kupfernetzen im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung: 200 keV). (a)/(c) – (e) Aufnahmen von quasi-Graphen im Hellfeld bei unterschiedlicher Vergrößerung. (b) Nachbearbeitete Aufnahme von (a) mit gefärbten Bereichen für quasi-Graphen (grau, gekennzeichnet mit „G“), das Vakuum im Hintergrund (blau, gekennzeichnet mit „V“) und die löchrige Beschichtung des Kupfernetzes (orange). (f) Nachbearbeitete Aufnahme von (e) mit gefärbten Bereichen für einlagiges Graphen (grün), Abschnitte mit einer zusätzlichen Schicht (gelb) sowie für gefaltete Bereiche (rot).

In Abbildung I.14a – c ist die Kante von zweilagigem quasi-Graphen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie bei einer niedrigeren Beschleunigungsspannung von 80 keV dargestellt. Der hierdurch bestimmte Abstand der beiden Lagen beträgt 0,34 nm und deckt sich mit dem Literaturwert für *q*-Graphen beziehungsweise Graphit.^[80,219] Durch die Methode der schnellen Fourier-Transformation an den hochaufgelösten Aufnahmen kann das für Graphen charakteristische Beugungsmuster simuliert werden (Abbildung I.14e). Zusätzlich ist in Abbildung I.14f eine nachbearbeitete Aufnahme mit eingezeichnetem Hexagon dargestellt.

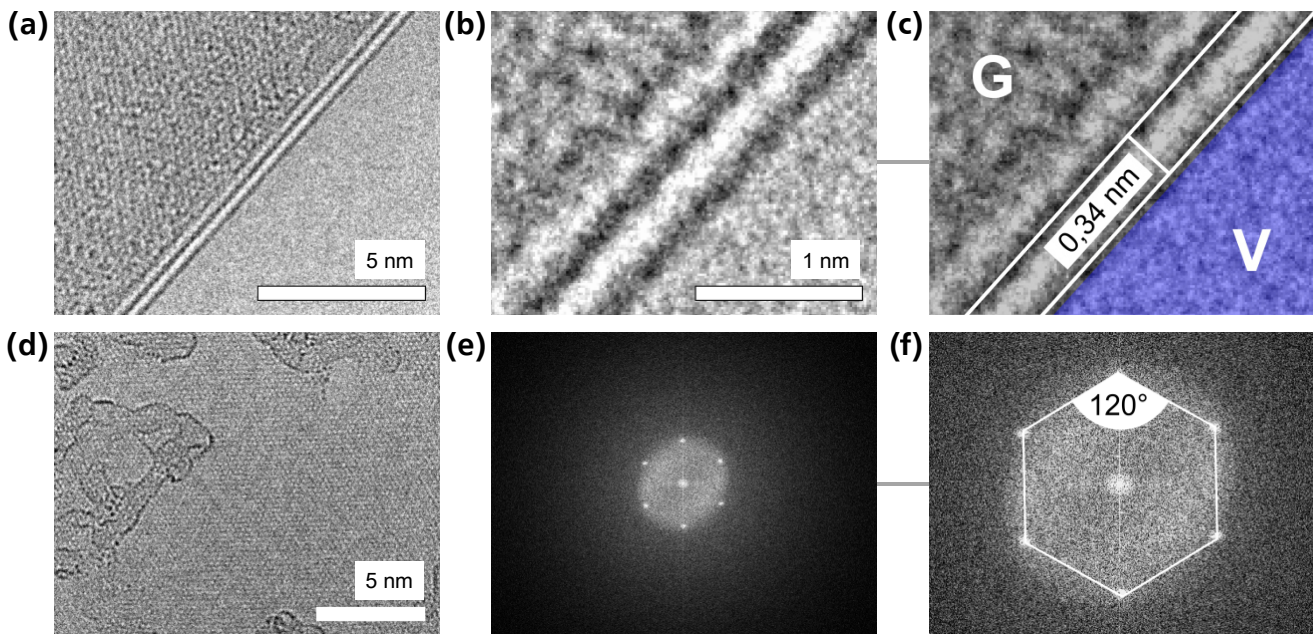


Abbildung I.14 Nachweis des Schichtabstands und der hexagonalen Anordnung der Kohlenstoffatome in quasi-Graphen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (Beschleunigungsspannung: 80 keV). (a)/(b) Kante von zweilagigem quasi-Graphen in unterschiedlicher Vergrößerung. (c) Nachbearbeitete Aufnahme von (b) mit eingezeichneten Lagen und gefärbten Bereichen für *q*-Graphen (grau, gekennzeichnet mit „G“) und Vakuum (blau, gekennzeichnet mit „V“). (d) Einlagiges Graphen mit Bereichen einer sich ausbildenden zweiten Lage und Adsorbaten. (e) FFT an der Aufnahme aus (d). (f) Nachbearbeitete Aufnahme von (e) mit eingezeichnetem Hexagon.

Im Gegensatz zu Graphit und *q*-Graphen mit einer höheren Anzahl an Lagen, besitzt das synthetisierte quasi-Graphen mit durchschnittlich nur ein bis zwei Schichten eine hohe Flexibilität. Ohne Wechselwirkungen mit einem Substrat, wie beispielsweise auf den beschichteten Kupfernetzen im Transmissionselektronenmikroskop, resultiert diese Beweglichkeit in einer charakteristischen Faltenbildung (Abbildung I.15). CVD-Graphen mit einer höheren Anzahl an Lagen kann folglich nicht nur während der Synthese, sondern auch durch eine Faltenbildung speziell an den Rändern der Schicht entstehen. Über FFT simulierte Elektronenbeugungsmuster an den gefalteten Bereichen gleichen dabei häufig denen von einlagigem Graphen (Abbildung I.14e), wobei teilweise auch Muster mit zusätzlichen Reflexen auftreten (Abbildung I.15e). Hierbei lässt sich die Verdrehung der Schichten gegeneinander aus dem Winkel zwischen den unterschiedlichen, hexagonal angeordneten Reflexen bestimmen. Im gezeigten Beispiel liegt der Winkel zwischen den beiden Lagen bei $\sim 34^\circ$. Die Faltenbildung innerhalb einer Ebene der kontinuierlichen Schichtstruktur erfolgt nach dem in Abbildung I.15h dargestellten Mechanismus. Das Stauchen des quasi-Graphens durch äußere Kräfte (repräsentiert durch die schwarzen Pfeile) führt zur Ausbildung einer Wölbung, die letztendlich in π - π -Wechselwirkungen der Schicht-

struktur mit sich selbst resultiert. Aus einer Lage von quasi-Graphen mit ein bis drei Lagen können so Bereiche mit weitaus höheren Schichtdicken entstehen.

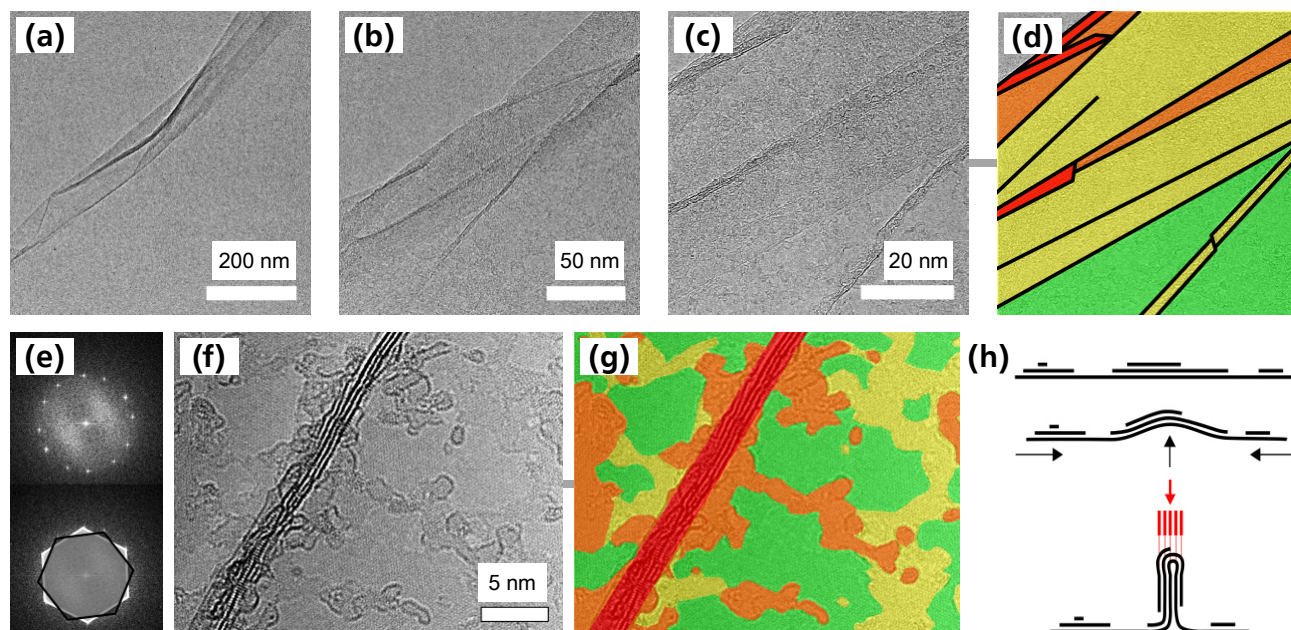


Abbildung I.15 Nachweis der Faltenbildung in quasi-Graphen mittels Transmissionselektronenmikroskopie. (a) – (c) Gefaltete Kante von q-Graphen in unterschiedlicher Vergrößerung (Beschleunigungsspannung: 200 keV). (d) Nachbearbeitete Aufnahme von (c) mit hervorgehobenen Kanten und eingefärbten Bereichen für unterschiedliche Schichtdicken (von grün über gelb und orange zu rot nimmt die Anzahl an Schichten zu). (e) FFT an gefaltetem quasi-Graphen und nachbearbeitete Aufnahme mit zwei um 34° gegeneinander verdrehten Hexagons. (f) Hochaufgelöste Aufnahme einer Falte aus quasi-Graphen mit bis zu fünf gestapelten Lagen (Beschleunigungsspannung: 80 keV). (g) Nachbearbeitete Aufnahme von (f) mit eingefärbten Bereichen für unterschiedliche Schichtdicken. Auf einlagigem Graphen (grün) existieren Bereiche mit ein (gelb) bis zwei (orange) zusätzlichen Schichten. (h) Durch das Auffalten von q-Graphen mit 1 – 3 Schichten entstehen Bereiche mit größerer Anzahl an Lagen. Der rote Pfeil gibt die Blickrichtung in (f) wieder.

Als zusätzliche Analysenmethoden werden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingesetzt und Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Beide Verfahren ermöglichen eine qualitative und quantitative Untersuchung der funktionellen Gruppen an CVD-Graphen.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird für eine detailliertere Untersuchung der Defektstrukturen, welche bereits mittels Mikro-Ramanspektroskopie nachgewiesen wurden, angewendet (Abbildung I.16a). Durch das Anpassen charakteristischer Einzelkurven an die experimentellen Daten ist eine Zuordnung von Bindungstypen und eine Abschätzung ihrer prozentualen Anteile möglich (Tabelle I.2). Reste an Sauerstoff, die während der Synthese des quasi-Graphens mit der entstehenden Kohlenstoffschicht reagieren können, resultieren in der Bildung von funktionellen Gruppen. Die zugeordneten Hydroxy-/Epoxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen haben dabei einen Anteil von ~16 %. Aufgrund der schwierigen Abgrenzung von sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff sind die gegebenen Anteile von 56 % (C–C sp^2) und 28 % (C–C sp^3) nur als Näherungswerte zu betrachten. Der ebenfalls berücksichtigte π - π^* -Übergang, der als Hinweis auf eine weitreichende Ordnung innerhalb der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffschicht angesehen werden kann, fällt mit 1 % erwartungsgemäß niedrig aus. Die erhaltenen Anteile bilden die Grundlage für die im zweiten Kapitel angestrebte Funktionalisierung von quasi-Graphen im rf -Plasma.

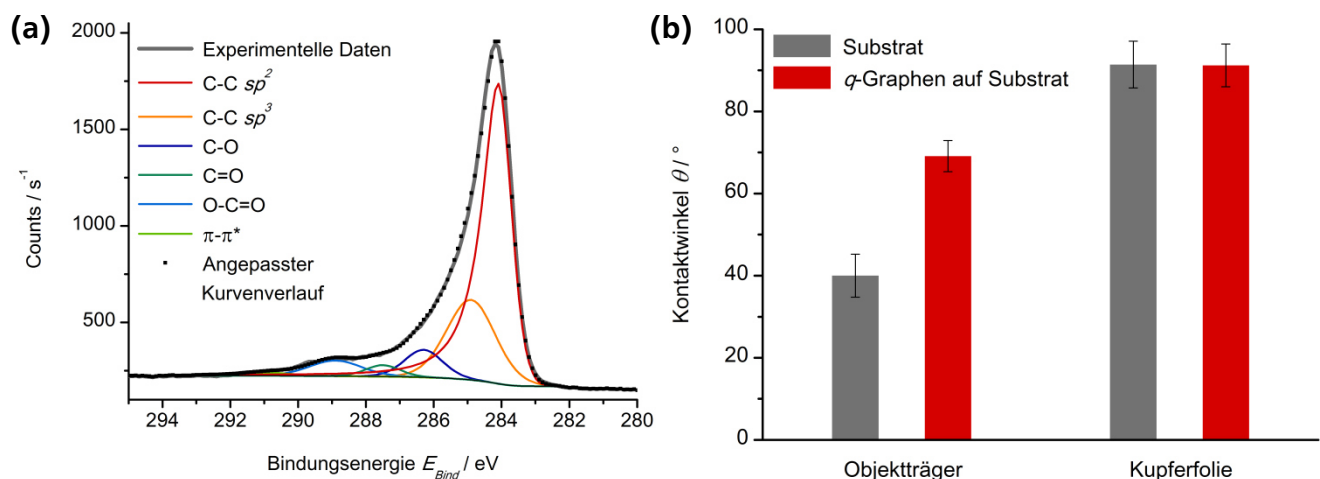


Abbildung I.16 Charakterisierung des transferierten quasi-Graphens über die Methoden der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Kontaktwinkelmessung. (a) Repräsentatives C1s-Spektrum von q-Graphen auf SiO₂/Si. Das Spektrum ist auf den Si2p-Peak kalibriert. Neben den experimentellen Daten ist ein angepasster Kurvenverlauf dargestellt, der aus einer Basislinie, den charakteristischen Einzelkurven für die unterschiedlichen Bindungstypen (C–C sp², C–C sp³, C–O, C=O, O–C=O) und dem π-π*-Übergang resultiert. (b) Veränderung des Kontaktwinkels von Objektträgern und Kupferfolie durch die Beschichtung mit quasi-Graphen.

Tabelle I.2 Anteile an unterschiedlichen Bindungstypen im C1s-Spektrum des synthetisierten quasi-Graphens. Die Werte wurden aus der Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie erhalten. Für die Auswertung wurde auch die Einzelkurve des π-π*-Übergangs berücksichtigt. Aufgrund der nicht eindeutigen Abgrenzung der Bindungstypen C–C sp² und C–C sp³ ist zusätzlich eine Gegenüberstellung der Anteile aller C–C- zu C–O-Bindungen aufgeführt.

Bindungstyp	C–C sp ²	C–C sp ³	C–O	C=O	O–C=O	π-π*
Anteil im C1s-Spektrum / %	55,5	27,6	7,4	2,8	5,7	1,0
	83,1		15,9			1,0

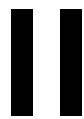
Die Kontaktwinkelmessungen auf quasi-Graphen dienen der indirekten Analyse des Funktionalisierungsgrades. Da das Anbringen funktioneller Gruppen die Hydrophilie der Kohlenstoffschicht beeinflusst, wodurch sich wiederum auch der Kontaktwinkel verändert, eignet sich die Methode für großflächige Untersuchungen an CVD-Graphen. In Übereinstimmung mit der Literatur belegen die Daten eine Benetzungstransparenz von quasi-Graphen auf Kupfer, bei welcher sich der Kontaktwinkel durch die Beschichtung mit Graphen nur geringfügig verändert (Abbildung I.16b). Die dominierenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Wasser werden von der weniglagigen Kohlenstoffschicht kaum beeinflusst.^[209] Auf Objektträgern steigt der Kontaktwinkel dagegen um fast 30 ° an, da die chemischen Wechselwirkungen an der Grenzfläche unterbrochen werden (Tabelle I.3). Eine Abgrenzung beschichteter Flächen von unbeschichteten Bereichen ist demnach nur auf Objektträgern möglich.

Tabelle I.3 Veränderung des Kontaktwinkels von Objektträgern und Kupferfolie durch die Beschichtung mit quasi-Graphen. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung angegeben.

Substrat	Objektträger	quasi-Graphen auf Objektträger	Kupferfolie	quasi-Graphen auf Kupferfolie
Kontaktwinkel θ / °	40 +/- 5	69 +/- 4	91 +/- 6	91 +/- 5

I.5 Zusammenfassung

Das erste Kapitel umfasst die Synthese von Graphen über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung, die Entwicklung eines modifizierten Transferprozesses sowie die Charakterisierung des synthetisierten und transferierten CVD-Graphens. Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf dem angepassten Verfahren für den Transfer kontinuierlicher Schichten aus CVD-Graphen über das chemische Ätzen des Katalysators. Anstelle der häufig eingesetzten Polymerbeschichtungen bilden ein schützender Polymerrahmen und ein Zweikammersystem zur Reduzierung der Flüssigkeitsdynamik die zentralen Aspekte der Methode. Eine Kontamination des CVD-Graphens durch die Polymerumrandung kann ausgeschlossen werden, wodurch die sonst üblichen Nachbehandlungen zur Reinigung der Kohlenstoffschicht entfallen. Die mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung des transferierten Materials belegt die Synthese von quasi-Graphen aus einer kontinuierlichen Monolage mit lokalen Bereichen von ein bis zwei zusätzlichen Schichten. Die erhaltenen Ergebnisse bilden die Grundlage für die angestrebten Funktionalisierungsprozesse im folgenden *Kapitel II*.



Funktionalisierung von *CVD*-Graphen

II.1 Einleitung

Ausgehend von der optimierten Synthese und dem erarbeiteten Transferprozess liegt der Schwerpunkt des zweiten Kapitels auf der Funktionalisierung von CVD-Graphen. Das Anbringen funktioneller Gruppen sowie die Herstellung von Kompositstrukturen mit anderen Nanomaterialien ist ein entscheidender Schritt für die Anpassung beziehungsweise Erzeugung physikalischer, chemischer und biologischer Eigenschaften.^[220–223] Die gezielte, kontrollierte Funktionalisierung bildet daher die Voraussetzung für eine Applikation von Graphen und darauf aufbauenden Nanostrukturen in verschiedenen Anwendungsbereichen.^[224,225]

Das über die gesamte Monolage delokalisierte π -Elektronensystem und der hohe Grad an Symmetrie aufgrund der sp^2 -Hybridisierung erschweren prinzipiell eine direkte, kovalente Funktionalisierung von Graphen. Die Erzeugung von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff unter Bruch der Symmetrie ist aber beispielsweise durch die Reaktion mit Radikalen oder über Cycloadditionsreaktionen möglich.^[224,226–228]

So entstandene funktionelle Gruppen können wiederum als Ausgangspunkt für Folgereaktionen dienen.^[229,230] Ein Nachteil ist die mitunter schwierige Kontrolle der radikalischen Reaktion, die neben der Funktionalisierung von Graphen auch in einem Ätzen der Kohlenstoffschicht resultieren kann.^[231,232]

Die Bildung von Kompositstrukturen durch die Adsorption von Molekülen und Nanostrukturen an Graphen ist dagegen unter weitestgehendem Erhalt des delokalisierten π -Elektronensystems möglich.^[225,233–235] Im Verlauf des zweiten Kapitels soll das hergestellte CVD-Graphen sowohl kovalent im Radiofrequenzplasma als auch indirekt durch die Adsorption von Nanopartikeln funktionalisiert werden. Die adsorbierten Nanopartikel dienen wiederum als Katalysator zur Synthese von Kompositstrukturen aus Kohlenstoffnanoröhren an quasi-Graphen. Hinsichtlich der angestrebten Applikation in *Kapitel III* liegt der Schwerpunkt auf Methoden für eine kontrollierte Funktionalisierung, die mit möglichst wenigen Prozessschritten und ohne die Kontamination des CVD-Graphens durchführbar sind.

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick zu potentiellen Methoden für eine Funktionalisierung von Graphen. Der Fokus der theoretischen Grundlagen liegt auf einer Behandlung im Plasma sowie auf Kompositstrukturen mit Nanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren.

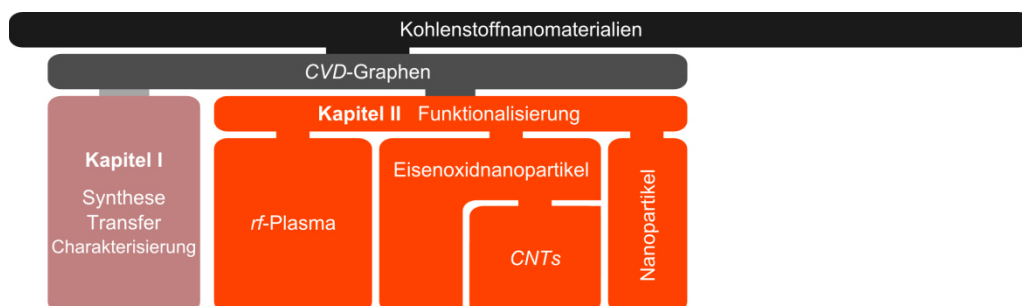


Abbildung II.1 Aktueller Stand innerhalb der schematischen Gliederung der vorliegenden Arbeit.

II.2 Theoretische Grundlagen

II.2.1 Funktionalisierung von Graphen

Prozesse für eine Funktionalisierung von Graphen können grundsätzlich in zwei Klassen unterteilt werden: Methoden zur direkten, kovalenten Funktionalisierung sowie Ansätze, bei denen die Struktur der sp^2 -hybridisierten Monolage erhalten bleibt.^[225] Da eine kovalente Funktionalisierung nur unter Veränderung des Hybridisierungszustandes der Kohlenstoffatome, einhergehend mit einem Bruch in der Symmetrie der Struktur, erfolgen kann, werden chemische und/oder physikalische Prozesse benötigt, welche das Graphen direkt angreifen. Gerade diese drastischen Veränderungen in der Struktur der Monolage wirken sich extrem auf die elektronischen Eigenschaften aus und können deshalb gezielt für eine Optimierung genutzt werden.^[225,226,236,237] So lässt sich in Graphen beispielsweise eine Bandlücke über die Funktionalisierung im Plasma erzeugen beziehungsweise die Energiedifferenz zwischen Leitungs- und Valenzband variabel einstellen.^[238,239] Eine nicht-kovalente Funktionalisierung, zum Beispiel durch die Adsorption von Mikro- oder Nanostrukturen, ermöglicht dagegen eine Generierung beziehungsweise Modifizierung von Eigenschaften ohne das hochsymmetrische π -Elektronensystem in seiner Gesamtheit zu unterbrechen. Der direkte Einfluss auf das Graphen fällt dabei jedoch geringer aus.^[225,234,240–242]

Die kovalente Funktionalisierung von Graphen ist über die Reaktion der Kohlenstoffschicht mit reaktiven Spezies wie Radikalen, eine Cycloaddition oder durch die Dotierung mit einzelnen Atomen möglich.^[226,236,237] Radikalische Reaktionen können dabei sowohl über chemische Prozesse ablaufen^[243–245] als auch mit der physikalischen Methode der Plasmabehandlung durchgeführt werden.^[174,231] Eine Cycloaddition erfolgt dagegen durch die Reaktion der Monolage mit Dienen oder Dienophilen unter Ringschluss. Neben der klassischen [4+2]-Diels-Alder-Reaktion sind auch [2+2]- und [2+1]-Cycloadditionen an Graphen möglich.^[227,228,246–249] Der Einbau einzelner Heteroatome in die Kohlenstoffschicht kann entweder separat, beispielsweise durch eine Behandlung im Plasma, oder auch direkt während der Synthese erfolgen.^[250–254] Modifikationen mit Wasserstoff- und Fluoratom^[224,231,255–257] sowie mit Bor und Stickstoff dotiertes Graphen^[258–261] sind in der Literatur bekannte Strukturen.

Die nicht-kovalente Funktionalisierung von Graphen kann zum einen durch das Abscheiden von Mikro- und Nanostrukturen an der Monolage als auch durch π - π -Wechselwirkung mit dem Elektronensystem erfolgen. Neben metallischen Nanopartikeln und Oxiden^[240,262–265] können biologische Moleküle wie DNA und Proteine^[266–268] auf Graphen abgeschieden oder in die Schicht eingebaut werden. Zudem ist eine Adsorption von Kationen über das π -Elektronensystem der Kohlenstoffschicht möglich.^[269–271] Häufig werden dabei kovalente und nicht-kovalente Ansätze kombiniert, um die adsorbierten Mikro- und Nanostrukturen besser am Graphen zu fixieren.^[272–276]

II.2.2 Funktionalisierung von Graphen im Plasma

Der Begriff *Plasma* bezeichnet ein partiell oder vollständig ionisiertes Gas, das sich aus Elektronen und Ionen sowie im Fall einer partiellen Ionisation auch aus neutralen Spezies zusammensetzt.^[277–279] Die in technischen Prozessen eingesetzten Plasmen, beispielsweise zum Reinigen von Oberflächen,^[280,281] werden typischerweise bei Raumtemperatur und unter reduziertem Druck durch das Anlegen elektromagnetischer Felder erzeugt.^[277–279] Innerhalb dieser elektrischen Felder beschleunigen die Elektronen und kollidieren mit den restlichen Spezies des eingeleiteten Gasstroms. Die in der vorliegenden Arbeit angestrebte Funktionalisierung von Graphen wird im Radiofrequenzplasma durchgeführt, bei dem Fre-

quenzen zwischen 1 – 200 MHz (industrieller Standard: 13,56 MHz) eingesetzt werden. Die Kollision der beschleunigten Elektronen mit dem eingeleiteten Gas kann in einer Ionisation, einer Anregung mit einhergehender Relaxation sowie in einer Dissoziation resultieren.^[277–279] Die unterschiedlichen Prozesse sind in den Gleichungen II.1 – II.4 zusammengefasst. Während die Stoßionisation die Anzahl an freien Elektronen erhöht (Gleichung II.1), erzeugt die auf eine Anregung (Gleichung II.2) folgende Relaxation (Gleichung II.3) das für Plasmen charakteristische Glühen.



Hinsichtlich einer Funktionalisierung bildet die Dissoziation mit der Entstehung freier Radikale den entscheidenden Prozessschritt (Gleichung II.4). Die hochreaktiven Spezies können mit der Oberfläche der Probe reagieren und so funktionelle Gruppen erzeugen. Bei der Platzierung der Probe im Bereich der Elektroden ist auch eine Entstehung von Defekten durch das Auftreffen von Ionen, das sogenannte *ion bombardment*, möglich.^[277–279]



Die Funktionalisierung von Graphen im *rf*-Plasma ermöglicht eine kovalente Bindung einzelner Atome oder funktioneller Gruppen an die Kohlenstoffschicht.^[174,206,231,238] Alternativ kann die Reaktion der Monolage mit den erzeugten reaktiven Spezies auch in einem Ätzen des Kohlenstoffs resultieren.^[231,232,257,282] Der physikalische Prozess erlaubt eine gezielte Modifizierung der Eigenschaften von Graphen, beispielsweise die Erzeugung einer Bandlücke^[238,239] oder eine Hydrophilierung.^[206,283] Kontaminationen, wie sie bei chemischen Reaktionen zur Funktionalisierung mitunter auftreten, können weitestgehend ausgeschlossen werden.

Standardmäßig erfolgt eine Kontrolle der Reaktion über die Dauer der Behandlung im *rf*-Plasma, wobei theoretisch auch eine Steuerung über die Leistung möglich ist.^[206,231,284] Jedoch wird für Graphen selbst bei minimaler Konzentration an reaktiven Spezies in der Plasmakammer ein hoher Funktionalisierungsgrad im Zeitraum von wenigen Sekunden bis hin zu Minuten erreicht.^[206,231,238,257] Neben dem Anbringen von Heteroatomen oder funktionellen Gruppen besteht insbesondere bei der Verwendung von Sauerstoff die Möglichkeit, dass die Monolage geätzt wird.^[232,282,285] So folgt auf die Synthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung häufig eine Behandlung der Rückseite des metallischen Katalysators im Sauerstoffplasma, um eine vollständige Entfernung unerwünschter Rückstände aus Kohlenstoff zu gewährleisten.^[69,286,287] Neben dem Einsatz von Sauerstoffplasma zur Hydrophilierung^[206,283] oder Entfernung der Kohlenstoffschicht^[232,282,285] sind auch Funktionalisierungen im Wasserstoffplasma zur Hydrierung von Graphen^[231,256,288,289] und eine Fluorierung in Tetrafluormethan^[231,257,290–292] bekannte Ansätze. Die Verwendung von Stickstoff beziehungsweise Ammoniak ermöglicht sowohl eine Dotierung innerhalb der Monolage als auch die Generierung von Aminen an Graphen.^[202,250,283,293,294] Generell können diese Gruppen als Ausgangspunkt für chemische Kupplungsreaktionen dienen, wodurch weiterführende Funktionalisierungen zugänglich sind.^[201,293,295] Die Behandlung von Graphen im Argonplasma resultiert in der Erzeugung von Defektstrukturen durch das Entfernen von Kohlenstoff, wobei im Gegensatz zum Sauerstoffplasma gleichzeitig keine funktionellen Gruppen an der Monolage entstehen.^[296–298] Zusammenfassend ermöglicht die Funktionalisierung im

Plasma eine Optimierung der Eigenschaften für potentielle Applikationen sowie eine Strukturierung über das Ätzen von Graphen.

Die wichtigsten Methoden für eine Charakterisierung des im Plasma funktionalisierten Graphens sind die Ramanspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie.^[206,231,238,250,257,284] Erstere ermöglicht eine direkte Analyse des Funktionalisierungsgrades in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung.^[173,299,300] So steigt das Intensitätsverhältnis von *D*- zu *G*-Bande I_D / I_G , welches das Verhältnis von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff repräsentiert, an. Auch wird mit zunehmender Dauer der Behandlung die *D'*-Bande als Schulter der *G*-Bande sichtbar.^[174,231,284,290] Der Wert für das Intensitätsverhältnis von *D*- zu *D'*-Bande $I_D / I_{D'}$ ist zwar charakteristisch für die Art der erzeugten Defekte, dies gilt jedoch nur beim Vorliegen eines einzelnen Defekttyps (sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff oder Fehlstellen).^[173,300] Die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermöglicht neben einem grundsätzlichen Nachweis der Funktionalisierung auch eine Analyse der unterschiedlichen Bindungsanteile. Da sich die Einzelkurven der verschiedenen Bindungstypen überlagern und eine klare Abgrenzung schwierig ist, sind die prozentualen Anteile häufig nur als Näherungen zu betrachten.^[174,231,284] Ergänzend zu den beiden beschriebenen Methoden ist ein indirekter Nachweis der Funktionalisierung über die Veränderung des Kontaktwinkels möglich. Die großflächige Untersuchung der Hydrophilierung beziehungsweise Hydrophobierung von Graphen erlaubt Rückschlüsse auf die Art und Anzahl funktioneller Gruppen.^[174,206] In Abbildung II.2 sind Beispiele für die beschriebenen Charakterisierungsmethoden dargestellt.

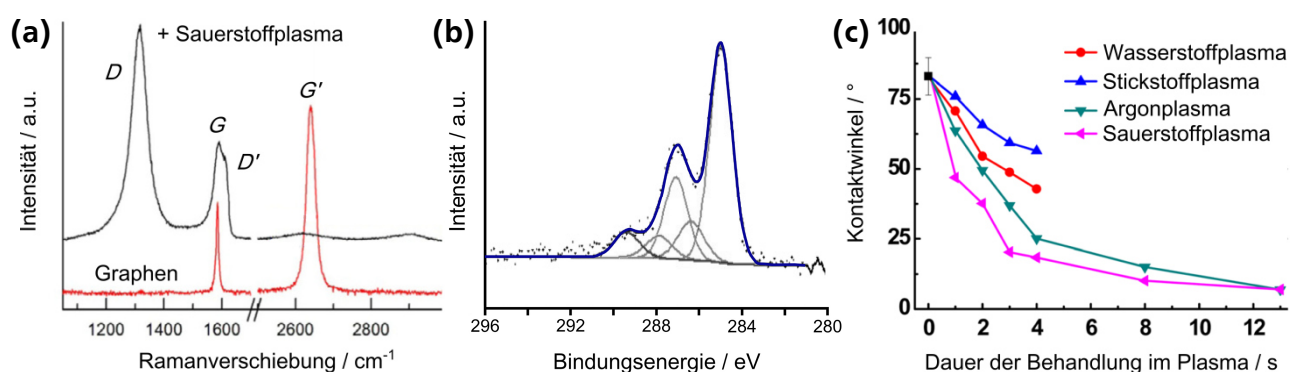


Abbildung II.2 Kovalente Funktionalisierung von Graphen im Plasma. (a) Ramanspektren von mechanisch exfoliertem Graphen vor (rot) und nach (schwarz) der Behandlung im Sauerstoffplasma für 3 s bei 15 W (entnommen aus ^[238] und modifiziert). (b) XPS-Spektrum von mechanisch exfoliertem Graphen, das für 15 s bei 10 W im Sauerstoffplasma funktionalisiert wurde (entnommen aus ^[231] und modifiziert). An die gemessenen Werte wurden sechs Einzelkurven für die Bindungstypen C–C sp^2 , C–C sp^3 , C–O, C–O–C, C=O und O–C=O (von rechts nach links) angepasst. (c) Veränderung des Kontaktwinkels von CVD-Graphen auf SiO_2/Si in Abhängigkeit vom verwendeten Plasma und der Dauer der Behandlung (entnommen aus ^[206] und modifiziert). Die Funktionalisierung erfolgte bei einer Leistung von 20 W über einen Zeitraum von 1 – 13 s.

Der entscheidende Nachteil einer Behandlung nanoskaliger Strukturen im Plasma ist die extreme Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades von verschiedensten Parametern des Prozesses. Neben allgemeinen Aspekten, wie den verwendeten Gasen, der Art des erzeugten Plasmas sowie der Leistung, dem Druck und der Temperatur, spielen auch die Geometrie der Kammer und die Position der Probe innerhalb des Plasmas eine entscheidende Rolle.^[231] Je nach verwendetem System kann sich das Ergebnis einer Funktionalisierung daher deutlich unterscheiden, wodurch Daten in der Literatur teilweise stark variieren.

II.2.3 Funktionalisierung von Graphen mit Nanopartikeln

Die Funktionalisierung von Graphen mit Nanopartikeln (NPs) lässt sich grundsätzlich in zwei Methoden unterteilen. Entweder werden die Partikel in einem separaten Ansatz hergestellt und anschließend mit Graphen in Kontakt gebracht oder die Synthese erfolgt direkt in Gegenwart der Kohlenstoffschicht.^[225,240] Die erste Variante umfasst zwar mehr Prozessschritte, gewährleistet aber eine bessere Kontrolle, wodurch auch monodisperse Nanopartikel mit einheitlichem Durchmesser abgeschieden werden können.^[301–304] Außerdem ist bei der separaten Synthese der NPs, welche häufig mittels Solvo- oder Hydrothermalverfahren hergestellt werden, die Wahl des Lösungsmittels nicht durch eine Kompatibilität mit Graphen eingeschränkt.^[305–307] In parallelen wie separaten Ansätzen wird, aufgrund der besseren Stabilität in wässrigen Lösungen, an Stelle von Graphen häufig Graphenoxid eingesetzt. Die notwendige chemische Reduktion zur Entfernung der funktionellen Gruppen kann gleichzeitig für die Synthese der Nanopartikel aus Metallionen verwendet werden.^[308–313] Alternativ dienen die auf Sauerstoff basierenden Gruppen der Immobilisierung von NPs an Graphenoxid. Auch komplexere funktionelle Gruppen oder Heteroatome in dotiertem Graphen können für die Fixierung der Nanopartikel genutzt werden.^[314–317] Ohne derartige Ankerstellen binden die Partikel zwar an Graphen, bleiben jedoch hochgradig mobil. Über längere Zeitspannen und bei erhöhter Temperatur resultiert die Beweglichkeit der NPs letztendlich in einer Agglomeration zu größeren Teilchen.^[318–321] Neben einer Synthese der Nanopartikel durch chemische Reduktion sind auch thermisch induzierte Prozesse oder eine elektrochemische Abscheidung möglich.^[322–324] Zudem können sich Nanopartikel durch das Ätzen des metallischen Katalysators während des Transferprozesses von CVD-Graphen ausbilden. So wurde eine generell unerwünschte Abscheidung von Kontaminationen aus Eisen und Sauerstoff an CVD-Graphen beim Ätzen von Kupferfolie mit einer Lösung aus Eisen(III)-chlorid nachgewiesen (Abbildung II.3).^[160]

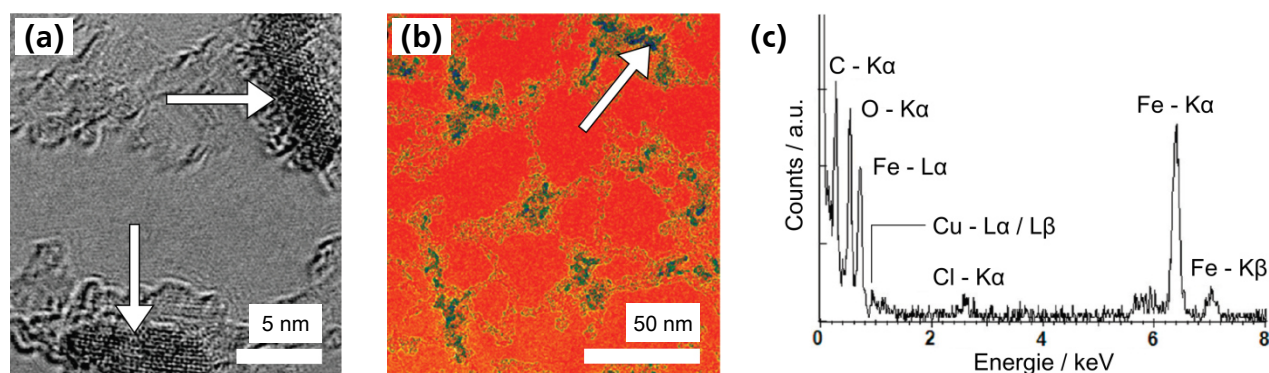


Abbildung II.3 Metallische Kontaminationen auf CVD-Graphen nach dem Transfer von einer Kupferfolie über chemisches Ätzen mit Eisen(III)-chlorid (entnommen aus ^[160] und modifiziert). (a) Nachweis kristalliner Nanopartikel auf Graphen im Transmissionselektronenmikroskop. (b) Nachbearbeitete Aufnahme mit Bereichen für Graphen (orange), amorphen Kohlenstoff (gelb) und metallische Kontaminationen (blau). (c) Analyse der Nanopartikel mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

Die unterschiedlichen Typen an Nanopartikeln, die auf Graphen beziehungsweise auf funktionalisierten Varianten der Kohlenstoffschicht bereits abgeschieden wurden und potentiell abgeschieden werden können, sind umfassend. Nanopartikel aus Metallen (beispielsweise Gold,^[235,317,318] Platin^[323,325,326] oder Palladium^[262,319,327]) sowie aus Metalloxiden (wie Fe₃O₄,^[276,320] Mn₃O₄^[309,328] oder Co₃O₄^[264,329]) und Halbleitern (Silicium,^[321,330] Germanium^[331,332]) sind in der Literatur bekannte Verbindungen für die Herstellung von Kompositstrukturen mit Graphen. Auch lassen sich beliebige

Kombinationen aus *NPs* an einer einzelnen Monolage abscheiden.^[333,334] Das Anwendungsgebiet derartiger Kompositstrukturen ist dementsprechend weitreichend. So verbessert die Adsorption an Graphen beispielsweise die katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln in organischen Reaktionen.^[333–335] Auch werden Kompositstrukturen in elektrochemischen Anwendungen, wie Lithiumbatterien,^[321,330–332] Superkondensatoren^[336–338] und Brennstoffzellen,^[240,339,340] für eine Leistungssteigerung genutzt. Zudem existieren Applikationen in der Wasseraufbereitung und der spektroskopischen Analyse von Molekülen.^[341–344]

Potentielle Charakterisierungsmethoden werden durch die Größe der Nanopartikel eingeschränkt. Bei den sehr geringen Durchmessern erfolgt ein Nachweis typischerweise über die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie, wodurch ebenfalls das Graphen abgebildet wird.^[240,241,303,345] Die Nanopartikel heben sich dabei aufgrund der höheren Ordnungszahl der jeweiligen Elemente deutlich von der Kohlenstoffschicht ab. Auch ermöglicht die energiedispersive Röntgenspektroskopie eine Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Partikel.^[160,346–348]

II.2.4 Kohlenstoffnanoröhren – Aufbau, Synthese und Kompositstrukturen mit Graphen

Kohlenstoffnanoröhren sind eindimensionale Strukturen aus hexagonal angeordnetem, sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff mit hohem Aspektverhältnis bei Durchmessern im Bereich von Nanometern.^[349–351] Die Struktur entsteht durch das Aufrollen einer zweidimensionalen Lage aus Graphen, wobei je nach Winkel, in dem die Kohlenstoffschicht mit sich selbst verknüpft wird, zwischen einer *armchair*-, *zigzag*- und *chiral*-Klasse unterschieden wird.^[57,349,352–354] Die resultierende Anordnung der Hexagons hat entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften, da *CNTs* sowohl metallische Leiter als auch halbleitend sein können.^[349,353–355] Neben einwandigen *single-walled CNTs* existieren analog zu mehrlagigem quasi-Graphen auch mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, sogenannte *multi-walled CNTs* (*MWCNTs*). Diese bestehen aus mehreren ineinander stehenden, parallel ausgerichteten, einwandigen Röhren unterschiedlichen Durchmessers.^[349,354–356] In Abbildung II.4 sind Beispiele mikroskopischer Analysen an *CNTs* dargestellt, aus denen ihre Struktur ersichtlich wird. Ergänzend ist das Ramanspektrum von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren gegeben.

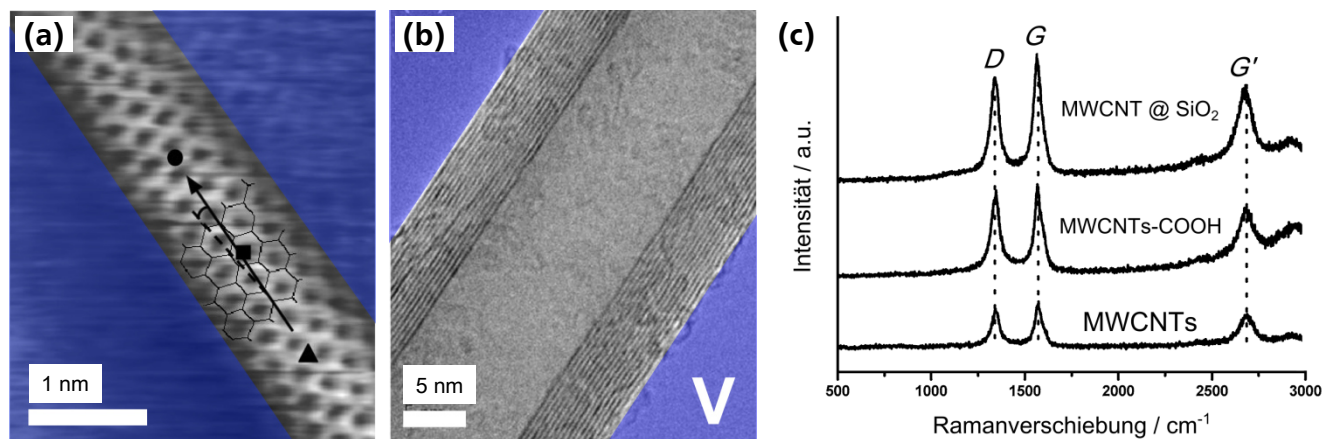


Abbildung II.4 Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren. (a) Analyse einer einwandigen, metallischen Nanoröhre der zigzag-Klasse im Rastertunnelmikroskop (entnommen aus^[350] und modifiziert). (b) Abbildung einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre im Transmissionselektronenmikroskop (entnommen aus^[357] und modifiziert). Das Vakuum im Hintergrund ist blau hervorgehoben. (c) Ramanspektren von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und funktionalisierten MWCNTs (entnommen aus^[358] und modifiziert).

Die Enden der Nanoröhren können offen vorliegen, aber auch durch eine mit Fullerenen vergleichbare Struktur aus Fünf- und Sechsringen verschlossen sein.^[359–361] Neben den in Abbildung II.4 dargestellten geraden Röhren ist ebenfalls ein unregelmäßiges Wachstum gekrümmter CNTs möglich, das auf einen gewissen Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff zurückzuführen ist.^[362–368]

Die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren kann über verschiedene etablierte Verfahren erfolgen, die sich in Zugänglichkeit und Effizienz deutlich unterscheiden.^[369,370] Das typischerweise angewendete Verfahren ist, in Übereinstimmung zur Synthese von Graphen, die chemische Gasphasenabscheidung. Ein gasförmiger Kohlenwasserstoff wird bei Temperaturen um 800 °C an katalytisch aktiven Nanopartikeln zersetzt und resultiert letztendlich in einem Wachstum von CNTs.^[371–373] Die Wahl des Katalysators hat dabei entscheidenden Einfluss auf die Struktur, den Durchmesser und den Aufbau der Röhren.^[371,374–376] Neben unregelmäßig wachsenden Nanoröhren ist unter bestimmten Parametern auch das Wachstum vertikal angeordneter CNTs möglich.^[374,375,377–379] Die vergleichsweise niedrige Temperatur und die Möglichkeit einer großflächigen Synthese hochreiner Kohlenstoffnanoröhren machen den CVD-Prozess zum attraktivsten Verfahren für eine Skalierung auf industrielle Maßstäbe.^[369,370,380–382] Grundsätzlich existieren verschiedene Varianten der chemischen Gasphasenabscheidung, wobei in der vorliegenden Arbeit der wassergestützte CVD-Prozess angewendet wird.^[383–387] Die Zufuhr geringer Mengen an Wasser entfernt amorphen Kohlenstoff, welcher das Wachstum der Röhren am Katalysator hemmt, und ermöglicht so die Synthese von CNTs mit Längen in der Größenordnung von Millimetern.^[383,384,388] Alternative Methoden zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren beruhen auf der Umsetzung eines geeigneten Vorläufers im Lichtbogen oder mittels Laserverdampfung.^[369,370] Beide Verfahren laufen bei vergleichsweise hohen Temperaturen ab, wodurch qualitativ hochwertige Röhren erhalten werden. Notwendige Reinigungsschritte zur Entfernung des Katalysators und die hohen Kosten schränken eine Skalierung auf industrielle Maßstäbe jedoch stark ein.^[369,389–391] Neben den beschriebenen Methoden ist die Synthese von CNTs auch über eine Flammenpyrolyse oder die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid bei hohen Drücken möglich.^[392,393]

Hinsichtlich einer praktischen Applikation existieren verschiedene potentielle Anwendungsgebiete für Kohlenstoffnanoröhren.^[6,60,394] Als Beispiele seien an dieser Stelle der Einsatz als Füllstoff oder Gasspeicher^[395,396] sowie auf dem Gebiet der Elektronik in Batterien,^[397,398] Superkondensatoren^[399,400] und Sensoren^[401–403] genannt. Auch liegt ein Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der Medizin, wo CNTs unter anderem als Transportmedium für Pharmaka genutzt werden können.^[354,404] Einzig ihre potentiell schädigende Wirkung auf den Organismus limitiert diesen Anwendungsbereich.^[405,406]

Kompositstrukturen mit Graphen können analog zu der Funktionalisierung mit Nanopartikeln über zwei Ansätze hergestellt werden. Neben der Kombination separat hergestellter CNTs und Graphen, generell über Prozesse in Lösung,^[407–410] können die eindimensionalen Röhren auch direkt an der Kohlenstoffschicht synthetisiert werden.^[411–414] Den ersten Schritt bildet hierbei das Abscheiden der Katalysatorpartikel auf Graphen, an denen anschließend durch die Zersetzung eines Kohlenstoffvorläufers das Wachstum der Röhren stattfindet. Dies erfolgt im zweiten Schritt typischerweise über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung.^[411,412] Bei horizontaler Ausrichtung der CNTs auf Graphen können in den Kompositstrukturen π - π -Wechselwirkungen zwischen den sp^2 -hybridisierten, hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen der Nanoröhren und des Schichtsystems auftreten.^[415,416] Eine Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren ist über die bereits im ersten Kapitel an Graphen angewendeten Methoden möglich, wobei der Fokus auf Ramanspektroskopie^[167,417–420] und Transmissionselektronenmikroskopie^[419–421] liegt. Je nach Länge und Durchmesser der CNTs werden häufig auch Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.^[419,422,423]

II.2.5 Charakterisierung von funktionalisiertem CVD-Graphen

Ergänzend zu den Charakterisierungsmethoden aus *Kapitel I* wird das funktionalisierte CVD-Graphen über die Methoden der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, englisch: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) ermöglicht eine Untersuchung der elementaren Zusammensetzung einer Probe durch deren Anregung mit einem Elektronenstrahl. Die von der Probe emittierte, für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung lässt neben dem qualitativen Nachweis auch auf die jeweiligen Anteile im Material zurückschließen. Die Analyse wird üblicherweise im Transmissionselektronenmikroskop oder alternativ im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.^[424] Hinsichtlich der Funktionalisierung von Graphen können insbesondere abgeschiedene Metalle, Oxide oder Legierungen nachgewiesen werden.^[160,425–427]

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dient der dreidimensionalen Abbildung von Probenoberflächen im Maßstab von Mikro- bis Nanometern. Die Visualisierung beruht dabei auf der Analyse von Rückstreu- beziehungsweise Sekundärelektronen, welche während des Rasterns der Struktur mit einem Elektronenstrahl im Hochvakuum entstehen. Die Sekundärelektronen stammen direkt von der Probenoberfläche und ermöglichen eine topologische Untersuchung, wogegen die Rückstreuelektronen bei größerem Anregungsvolumen den Materialkontrast wiedergeben.^[424,428] Eine Abbildung von Graphen beschränkt sich auf moderne, hochauflösenden Rasterelektronenmikroskope.^[429,430] Die Visualisierung von Kohlenstoffnanoröhren erfolgt dagegen, aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der eindimensionalen Strukturen, typischerweise über die Methode der REM, wobei Informationen über die Länge und den äußeren Gesamtdurchmesser erhalten werden. Für eine detaillierte Analyse des Innendurchmessers, der Anzahl an Wänden und der Menge an amorphem Kohlenstoff auf der Röhre ist aber eine ergänzende Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop notwendig.^[422,431,432]

II.3 Motivation und Zielsetzung

Die Zielsetzung des zweiten Kapitels liegt auf der Funktionalisierung des synthetisierten *q*-Graphens aus *Kapitel I*. Hinsichtlich der angestrebten Applikation werden Methoden eingesetzt, bei denen eine durch Prozessschritte bedingte Kontamination des CVD-Graphens weitgehend ausgeschlossen werden kann. So ist die Behandlung von Graphen im *rf*-Plasma eine effektive Methode zur kovalenten Funktionalisierung, welche jedoch speziell bei der Verwendung von Sauerstoff auch in einem Ätzen der Monolage resultieren kann. Eine Optimierung der Parameter ist folglich entscheidend für die kontrollierte Modifizierung von Graphen. Als Alternative zum häufig eingesetzten Sauerstoffplasma soll in der vorliegenden Arbeit auch die Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma untersucht werden. Der Schwerpunkt liegt auf dem gezielten Anpassen des Funktionalisierungsgrades über die Dauer der Behandlung.

Als zweite Variante wird die Funktionalisierung von CVD-Graphen mit Nanopartikeln angestrebt. Diese soll in Hinsicht auf eine Minimierung der Prozessschritte während des modifizierten Transferprozesses erfolgen. Ein Ziel bildet die Funktionalisierung von q -Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln, welche während des Transfers über das chemische Ätzen der Kupferfolie erzeugt werden. Das Anpassen der zum Ätzen verwendeten Lösungen sowie weiterer Parameter des Ätzprozesses soll darüber hinaus eine Kontrolle über die Form und Anzahl der adsorbierten Nanopartikel ermöglichen. Auch wird das gleichzeitige Abscheiden unterschiedlicher Nanopartikel durch eine weitergehende Modifizierung des Transferprozesses aus *Kapitel I* untersucht. Das mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierte q -Graphen bildet das Edukt für die Synthese von Kompositstrukturen mit Kohlenstoffnanoröhren. Die Synthese der CNTs wird über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung angestrebt, wobei die abgeschiedenen Nanopartikel als Katalysator fungieren.

II.4 Ergebnisse und Diskussion

II.4.1 Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma

Die kovalente Funktionalisierung von quasi-Graphen mit funktionellen Gruppen erfolgt über die Behandlung im Radiofrequenzplasma mit Kohlenstoffdioxid. Der Gasfluss und damit die Konzentration an Kohlenstoffdioxid in der Plasmakammer sowie die verwendete Leistung werden auf die Minimalwerte der Anlage für eine Zündung des Plasmas reduziert. Die gewählten Einstellungen sollen die vollständige Entfernung des q -Graphens möglichst lange hinauszögern und dadurch eine maximale Zeitspanne für die Einstellung des Funktionalisierungsgrades gewährleisten. Die Analyse erfolgt mit den Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Kontaktwinkelmessung. Für die Charakterisierung wird quasi-Graphen neben Substraten aus Siliciumdioxid/Silicium auch auf Objektträgern abgeschieden. Nach den Ergebnissen von *Kapitel I* ermöglicht dies eine effektive Unterscheidung des Kontaktwinkels von mit q -Graphen beschichteten Bereichen und dem unbeschichteten Substrat. Hinsichtlich der benötigten Menge an Proben für eine großflächige, statistische Auswertung des Funktionalisierungsgrades bilden Objektträger zudem eine kostengünstige Alternative, während die spektroskopischen Methoden besser auf SiO_2/Si durchgeführt werden können. Die Behandlung von quasi-Graphen auf den unterschiedlichen Substraten erfolgt dabei sowohl separat als auch gleichzeitig in der Plasmakammer.

Der Funktionalisierungsgrad wird über die Dauer der Behandlung im rf -Plasma (t_{plasma}) gesteuert. Die hierfür gewählten Zeiten liegen im Bereich von circa einer Sekunde bis zu drei Minuten, wobei der Abschnitt von 1 – 30 s detaillierter analysiert wird. Daten aus der Literatur für andere rf -Plasmen belegen eine starke Veränderung des Funktionalisierungsgrades innerhalb der ersten Sekunden, wobei auch eine komplette Entfernung von Graphen innerhalb kürzester Zeit erfolgen kann. Da Behandlungen im rf -Plasma durch spezifische Parameter der jeweiligen Anlage beeinflusst werden können,^[231] wodurch eine Gegenüberstellung mit der Literatur nur begrenzt möglich ist, wird zusätzlich eine vergleichende Behandlung im Sauerstoffplasma durchgeführt.

In Abbildung II.5 sind die Ergebnisse aus der Untersuchung mittels Mikro-Ramanspektroskopie für eine Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma zusammengefasst. Neben den nor-

mierten Ramanspektren für Behandlungszeiten zwischen 0 – 30 s ist der Verlauf der Intensitätsverhältnisse I_D / I_G und $I_{G'} / I_G$ dargestellt. Bei Funktionalisierungen über 60 – 180 s konnten die für Graphen charakteristischen Banden dagegen nicht mehr nachgewiesen werden. Dies belegt das erwartete Ätzen der Kohlenstoffschicht im Falle längerer Behandlungszeiten.

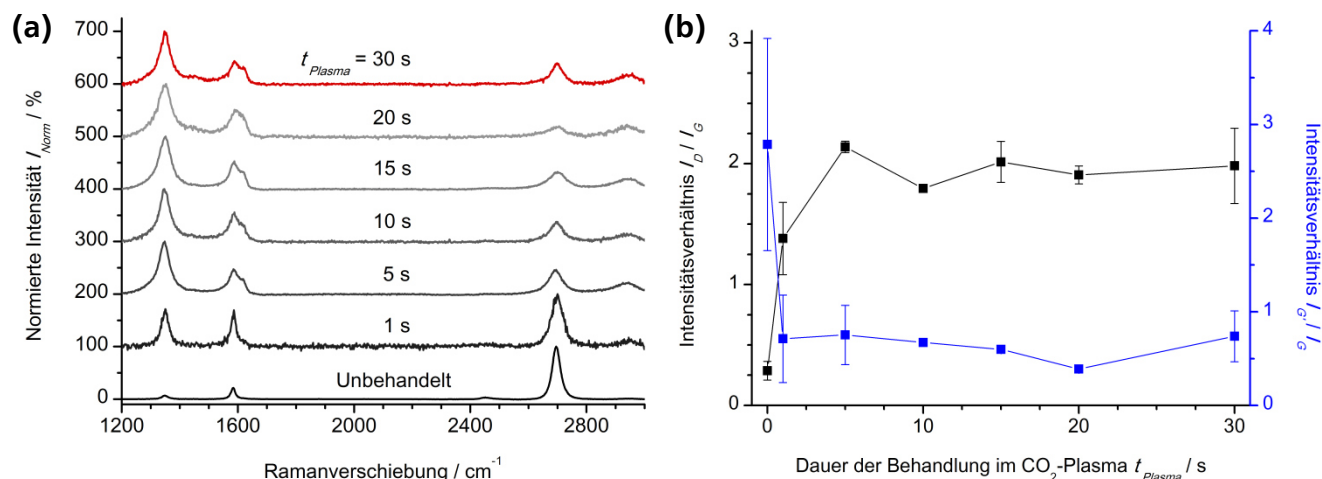


Abbildung II.5 Analyse der Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Ramanspektren des funktionalisierten q-Graphens in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im rf-Plasma (ausgehend von unbehandeltem q-Graphen). (b) Verlauf der Intensitätsverhältnisse I_D / I_G und $I_{G'} / I_G$ der Ramanbanden in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Die in blau dargestellten Werte korrelieren mit der zweiten Ordinate.

Mit der Behandlung im rf-Plasma steigt die Intensität der D-Bande, die den Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff und damit an funktionellen Gruppen repräsentiert, in Relation zur G-Bande stark an. Schon nach einer Behandlung von 5 s im Kohlenstoffdioxidplasma stellt sich dabei ein konstantes Verhältnis für I_D / I_G ein, das auf einen maximal erreichbaren Funktionalisierungsgrad hindeutet. In vergleichbarem Maße nimmt die Intensität der G'-Bande und damit das Verhältnis von $I_{G'} / I_G$ ab. Zusätzlich wird die D'-Bande als Schulter der G-Bande sichtbar. Dies bestätigt ebenfalls die steigende Anzahl an Defekten in der sp^2 -hybridisierten Schicht. Die Positionen der Banden und der Verlauf der Intensitätsverhältnisse für die wichtigsten Behandlungszeiten sind in Tabelle II.1 zusammengefasst.

Tabelle II.1 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Funktionalisierung von q-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma (Anregungswellenlänge: 514 nm). Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung angegeben.

Dauer der Behandlung im CO ₂ -Plasma / s	D-Bande	Position / cm ⁻¹ G-Bande	G'-Bande	Intensitätsverhältnis I_D / I_G	$I_{G'} / I_G$
0	1348 +/- 2	1584 +/- 1	2696 +/- 2	0,3 +/- 0,1	2,8 +/- 1,1
1	1349 +/- 1	1585 +/- 3	2697 +/- 4	1,4 +/- 0,3	0,7 +/- 0,5
30	1349 +/- 3	1585 +/- 2	2698 +/- 1	2,0 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3

Eine Steuerung des Funktionalisierungsgrades beschränkt sich an dem verwendeten Niederdruckplasmasystem auf eine Behandlungsdauer von < 5 s, obwohl die gewählten Parameter zur Zündung des Plasmas den Minimalwerten der Anlage entsprechen. Derartig kurze Funktionalisierungszeiten lassen sich an dem verwendeten System jedoch nur ungenau einstellen, weshalb der Bereich von 2 – 4 s nicht näher untersucht wurde. Die Funktionalisierung in Plasmasystemen mit geringerer Leistung oder eine Veränderung der Probenposition in der Plasmakammer könnten die Zeitspanne für eine Steuerung des Funktionalisierungsgrades noch verlängern.

Ergänzend zu den Ergebnissen der Ramanspektroskopie werden die Kontaktwinkel von quasi-Graphen auf Objektträgern und von unbeschichteten Objektträgern in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im *rf*-Plasma untersucht (Abbildung II.6). Die Analyse ist dabei für die gesamte Zeitspanne von 1 – 180 s möglich.

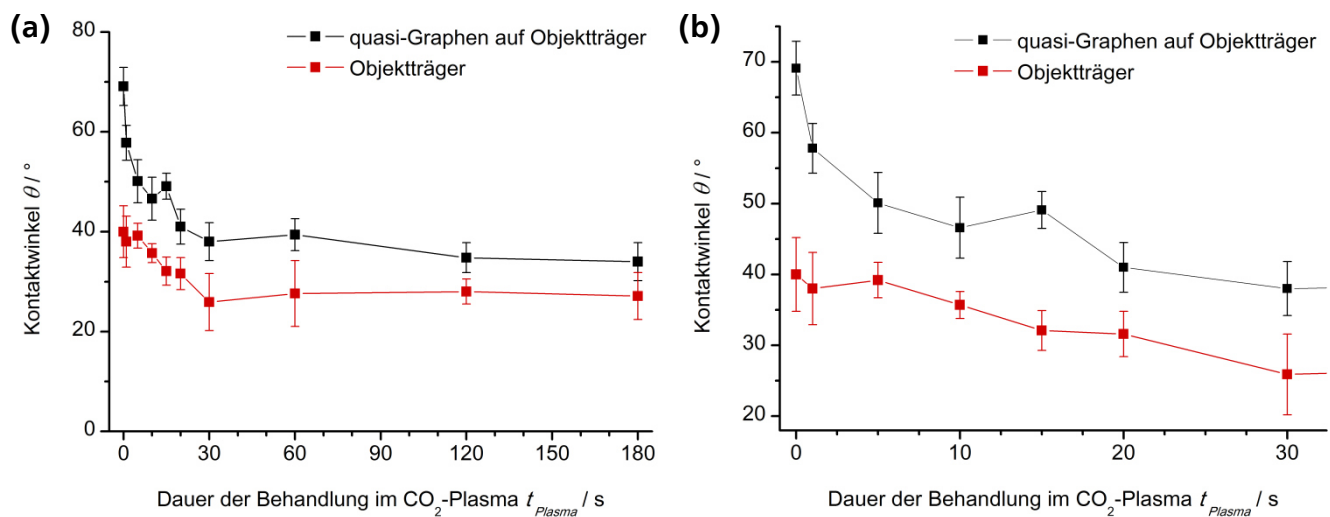


Abbildung II.6 Analyse der Funktionalisierung von q-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma über Kontaktwinkelmessungen. (a) Verlauf der Kontaktwinkel auf Objektträgern und auf mit q-Graphen beschichteten Objektträgern in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung (ausgehend von unbehandeltem q-Graphen). (b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 0 – 30 s.

Der allgemeine Verlauf der Kurven bestätigt eine Steigerung der Hydrophilie des quasi-Graphens mit zunehmender Behandlungsdauer im *rf*-Plasma. Die generierten funktionellen Gruppen reduzieren den Kontaktwinkel der Kohlenstoffschicht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie fällt der Kontaktwinkel dabei innerhalb der ersten Sekunden der Behandlung am stärksten ab. Die Werte im Bereich von 5 – 180 s sinken dagegen nur noch geringfügig und überschneiden sich in ihrer Standardabweichung. Da der Kontaktwinkel auf den unbeschichteten Objektträgern im direkten Vergleich kaum sinkt, nähern sich die Werte für längere Funktionalisierungszeiten an und stimmen im Rahmen der Fehlertoleranz nahezu überein. Die verbleibende Differenz von weniger als 10 ° lässt auf Rückstände an Kohlenstoff schließen, die im betrachteten Zeitraum noch nicht vollständig entfernt wurden. Hierzu wären längere Behandlungszeiten oder das Erhöhen von Parametern wie Gasfluss und Leistung nötig. Die wichtigsten Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle II.2 zusammengefasst.

Tabelle II.2 Kontaktwinkel auf Objektträgern und auf mit q-Graphen beschichteten Objektträgern in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma.

Substrat	Objektträger				quasi-Graphen auf Objektträger			
$t_{\text{Plasma}} / \text{s}$	0	1	30	180	0	1	30	180
Kontaktwinkel $\theta / ^\circ$	40 +/- 5	38 +/- 5	26 +/- 6	27 +/- 5	69 +/- 4	58 +/- 4	38 +/- 4	34 +/- 4

Als abschließende Analysenmethode zur näheren Bestimmung der funktionellen Gruppen wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingesetzt. Neben dem unbehandelten quasi-Graphen wird die funktionalisierte Kohlenstoffschicht nach Behandlungszeiten von 1 s und 30 s im Kohlenstoffdioxidplasma untersucht. Die Auswertung der *C1s*-Spektren im Bereich von 280 – 295 eV mit den charakteristischen Einzelkurven der Bindungstypen ist in Abbildung II.7 zusammengefasst. Alle Spektren sind

dabei auf das Emissionsmaximum des $\text{Si}2p$ -Peaks von der Oberfläche des Substrates aus Siliciumdioxid/Silicium kalibriert.

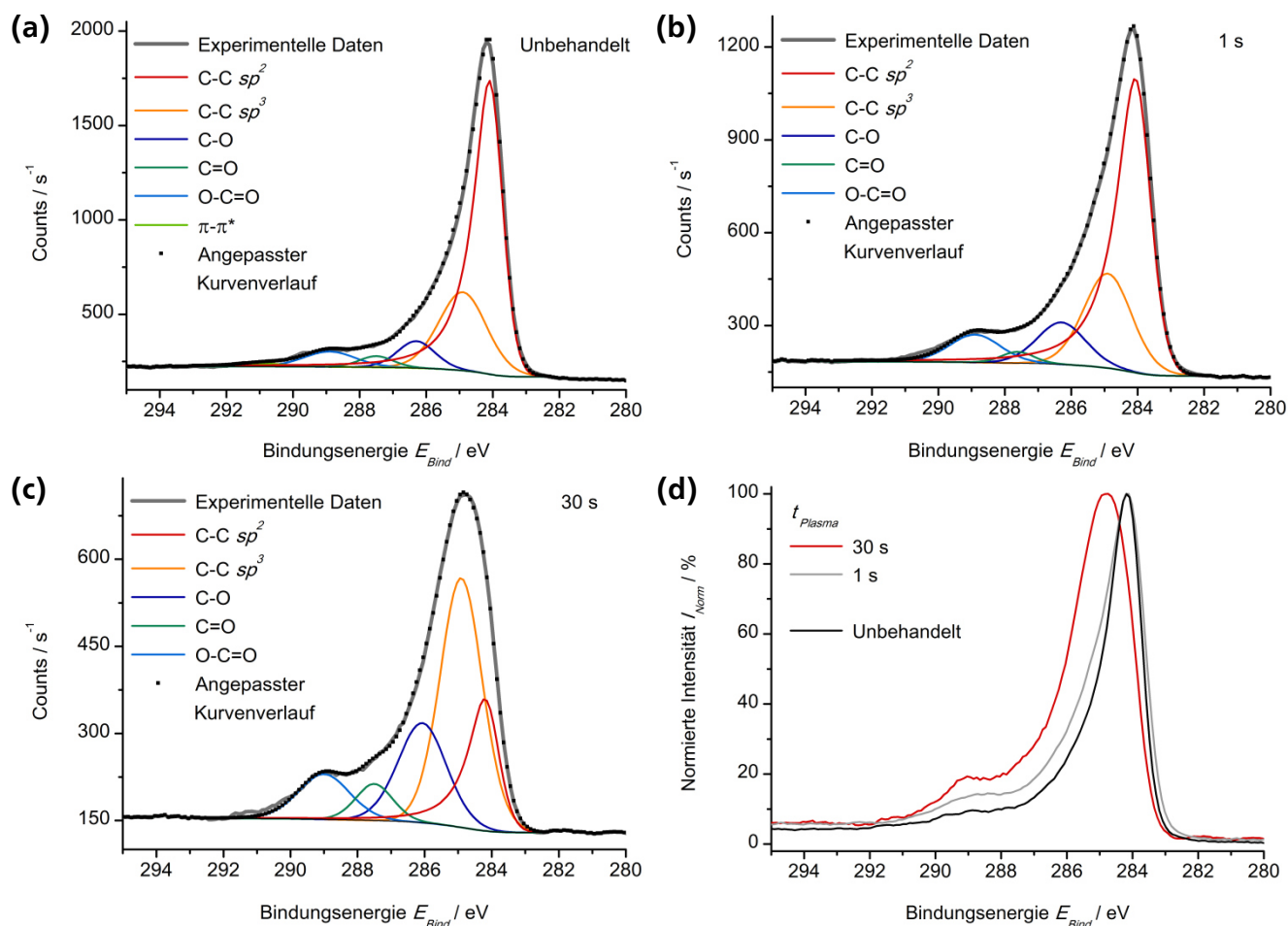


Abbildung II.7 Analyse der Funktionalisierung von q-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Repräsentative $\text{C}1s$ -Spektren von (a) unbehandeltem q-Graphen und funktionalisiertem q-Graphen nach einer Behandlung im rf-Plasma für (b) 1 s und (c) 30 s. Die Spektren sind auf den $\text{Si}2p$ -Peak kalibriert. Neben den experimentellen Daten ist jeweils ein angepasster Kurvenverlauf dargestellt, der aus einer Basislinie und charakteristischen Einzelkurven für die unterschiedlichen Bindungstypen (C-C sp^2 , C-C sp^3 , C-O, C=O, O-C=O) resultiert. (d) Gegenüberstellung der experimentellen $\text{C}1s$ -Spektren von unbehandeltem und funktionalisiertem q-Graphen bei normierter Intensität.

An die experimentellen Daten wurden jeweils ein Shirley-Untergrund sowie charakteristische Einzelkurven für die unterschiedlichen Bindungstypen angepasst. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie und Kontaktwinkelmessung steigt der Funktionalisierungsgrad des quasi-Graphens mit zunehmender Behandlungsdauer im rf-Plasma an. Dies wird neben der an Intensität zunehmenden Schulter bei ~289 eV an der Signalverbreiterung des $\text{C}1s$ -Peaks und der Verschiebung des Emissionsmaximums deutlich. Die in Tabelle II.3 aufgeführten, prozentualen Anteile der jeweiligen Bindungstypen sind als Näherungen zu betrachten, die jedoch den generellen Trend der Funktionalisierung im rf-Plasma widerspiegeln. Speziell die schwierige Abgrenzung der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-C-Bindungen erschwert die Analyse. Deshalb sind zusätzlich die prozentualen Anteile aller C-C- und C-O-Bindungen gegenübergestellt. Für das unbehandelte q-Graphen wird zudem der $\pi-\pi^*$ -Übergang berücksichtigt, welcher nach der Funktionalisierung nicht mehr detektiert wird. Dies belegt ebenfalls die Erzeugung von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff innerhalb der sp^2 -hybridisierten Schicht.

Tabelle II.3 Anteile an unterschiedlichen Bindungstypen in den $C1s$ -Spektren von unbehandeltem und im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisiertem q-Graphen. Die Werte wurden aus der Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie erhalten. Aufgrund der nicht eindeutigen Abgrenzung der Bindungstypen $C-C\ sp^2$ und $C-C\ sp^3$ ist zusätzlich eine Gegenüberstellung der Anteile aller $C-C$ - zu $C-O$ -Bindungen aufgeführt.

Dauer der Behandlung im CO_2 -Plasma	Anteil an Bindungstypen im $C1s$ -Spektrum / %					
	$C-C\ sp^2$	$C-C\ sp^3$	$C-O$	$C=O$	$O-C=O$	$\pi-\pi^*$
Unbehandelt	55,5	27,6	7,4	2,8	5,7	1,0
	83,1		15,9			1,0
1 s	51,5	26,3	11,8	2,2	8,2	-
	77,8		22,2			-
30 s	15,9	46,5	21,3	6,0	10,3	-
	62,4		37,6			-

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen einen steigenden Anteil an funktionellen Gruppen mit Sauerstoff durch die Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma. Während nach kurzen Behandlungszeiten vergleichbare Anteile an Hydroxy-/Epoxy- und Carboxylgruppen entstehen, wird mit zunehmender Dauer die Bildung von Ersteren favorisiert. Dies lässt sich durch den Bedarf an Sauerstoffradikalen zur Generierung der Gruppen erklären, der für die Ausbildung einer Carboxylgruppe doppelt so hoch ist wie für eine Hydroxy-/Epoxygruppe. Carbonylgruppen spielen dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Verglichen mit Daten aus der Literatur für eine Funktionalisierung von Graphen im Sauerstoffplasma entstehen identische Gruppen an der Kohlenstoffschicht. Zur direkten Gegenüberstellung wurde daher eine Funktionalisierung von quasi-Graphen im Sauerstoffplasma unter identischen Parametern durchgeführt. In Abbildung II.8 sind die Ramanspektren von q-Graphen sowie der Verlauf der Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im Sauerstoffplasma dargestellt.

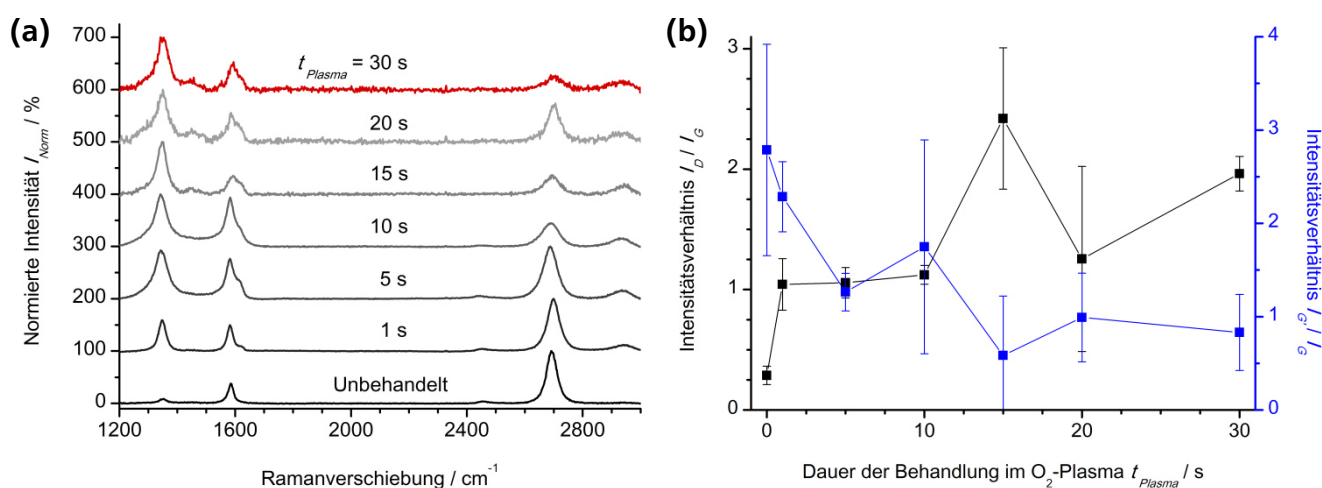


Abbildung II.8 Analyse der Funktionalisierung von q-Graphen im Sauerstoffplasma mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Ramanspektren des funktionalisierten q-Graphens in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im rf-Plasma (ausgehend von unbehandeltem q-Graphen). (b) Verlauf der Intensitätsverhältnisse I_D/I_G und $I_{G'}/I_G$ der Ramanbanden in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Die in blau dargestellten Werte korrelieren mit der zweiten Ordinate.

Verglichen mit der Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma steigt die Intensität der D-Bande und damit der Funktionalisierungsgrad innerhalb der ersten Sekunden langsamer, aber auch unregelmäßiger an. Nach einer Behandlungszeit von 30 s stellt sich wiederum ein vergleichbares Intensitätsverhältnis I_D/I_G von ~ 2 ein. Bei einer längeren Funktionalisierung über 60 – 180 s sind die für Graphen

charakteristischen Banden, wie auch beim Kohlenstoffdioxidplasma, nicht mehr nachweisbar. Grundsätzlich unterliegen die Intensitätsverhältnisse im Sauerstoffplasma größeren Schwankungen. Dies könnte auf den konkurrierenden Reaktionen zwischen einer Funktionalisierung und dem Ätzen von *q*-Graphen basieren. Im Vergleich zum Kohlenstoffdioxidplasma sollten die aus Sauerstoff erzeugten Radikale hinsichtlich der Generierung von Kohlenstoffdioxid aus Graphen und dem damit einhergehenden Ätzen der Schicht effektiver sein. Der Verlust funktioneller Gruppen durch die Entstehung von Kohlenstoffdioxid würde die größeren Schwankungen in den Intensitätsverhältnissen der Banden erklären. Im direkten Vergleich der Ergebnisse in Tabelle II.4 wird der geringfügig langsamere Anstieg des Funktionalisierungsgrades im Sauerstoffplasma zu Beginn der Behandlung deutlich. Nach 30 s stellen sich jedoch vergleichbare Werte für die Intensitätsverhältnisse der Ramanbanden ein.

Tabelle II.4 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Funktionalisierung von *q*-Graphen im rf-Plasma (Anregungswellenlänge: 514 nm). Vergleichend sind die Positionen und Intensitätsverhältnisse der Banden für eine Behandlung im Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidplasma aufgeführt.

Verwendetes <i>rf</i> -Plasma	Dauer der Behandlung / s	Position / cm ⁻¹			Intensitätsverhältnis	
		<i>D</i> -Bande	<i>G</i> -Bande	<i>G'</i> -Bande	<i>I_D</i> / <i>I_G</i>	<i>I_{G'}</i> / <i>I_G</i>
Unbehandelt	0	1348 +/- 2	1584 +/- 1	2696 +/- 2	0,3 +/- 0,1	2,8 +/- 1,1
O ₂ -Plasma	1	1346 +/- 1	1581 +/- 2	2699 +/- 3	1,0 +/- 0,2	2,3 +/- 0,4
	30	1350 +/- 2	1580 +/- 2	2699 +/- 1	2,0 +/- 0,1	0,8 +/- 0,4
CO ₂ -Plasma	1	1349 +/- 1	1585 +/- 3	2697 +/- 4	1,4 +/- 0,3	0,7 +/- 0,5
	30	1349 +/- 3	1585 +/- 2	2698 +/- 1	2,0 +/- 0,3	0,7 +/- 0,3

Die Analyse der Funktionalisierung über die Methode der Kontaktwinkelmessung ist in Abbildung II.9 wiedergegeben. Im Vergleich mit Kohlenstoffdioxidplasma fällt der Kontaktwinkel auf quasi-Graphen innerhalb der ersten Sekunden langsamer, nach einer Behandlungsdauer von 10 s jedoch weitaus stärker ab. Die Funktionalisierung im Sauerstoffplasma resultiert folglich in einer hydrophileren Oberfläche.

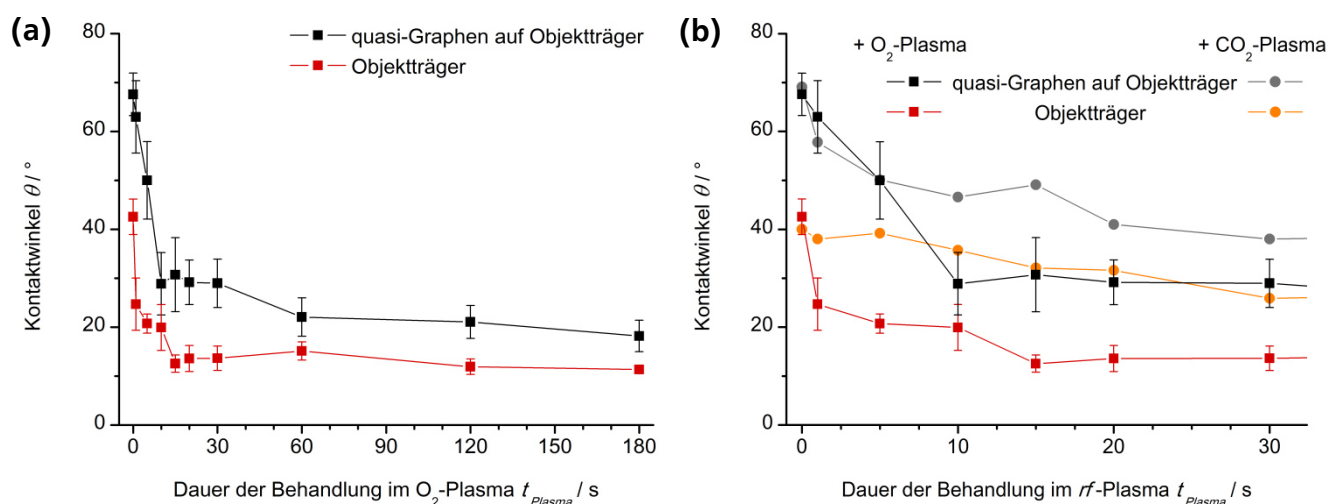


Abbildung II.9 Analyse der Funktionalisierung von *q*-Graphen im Sauerstoffplasma über Kontaktwinkelmessungen. (a) Verlauf der Kontaktwinkel auf unbeschichteten Objektträgern und auf mit *q*-Graphen beschichteten Objektträgern in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung (ausgehend von unbehandeltem *q*-Graphen). (b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 0 – 30 s mit Vergleichswerten für eine Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma.

Die hydrophilere Oberfläche wird speziell bei der Gegenüberstellung des Kontaktwinkels auf den unbeschichteten Objektträgern deutlich, wodurch wiederum auch der Kontaktwinkel des *q*-Graphens beeinflusst werden kann. Während sich der Kontaktwinkel auf dem Substrat nach wenigen Sekunden im Sauerstoffplasma um mehr als 20 ° verringert hat, fällt der Kontaktwinkel im Kohlenstoffdioxidplasma nur um wenige Grad. Der generell zwischen 10 – 20 ° höhere Kontaktwinkel bei der Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma könnte auf das im Vergleich zu Sauerstoff zusätzlich vorhandene Kohlenstoffatom im Kohlenstoffdioxidmolekül zurückführen sein. Die im Plasma erzeugten reaktiven Spezies mit Kohlenstoff könnten das Ätzen des *q*-Graphens verzögern, wodurch der Kontaktwinkel langsamer abfällt. Übereinstimmend zur Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma gleichen sich die Kontaktwinkel des unbeschichteten Substrates und von quasi-Graphen auf den Objektträgern für längere Behandlungszeiten im Sauerstoffplasma an und überschneiden sich nahezu in ihrer Standardabweichung. Rückstände an Kohlenstoff erklären die geringe Differenz in den Werten und könnten durch eine längere Behandlung beziehungsweise durch einen gesteigerten Gasfluss bei höherer Leistung entfernt werden. In Tabelle II.5 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung an quasi-Graphen in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidplasma gegenübergestellt.

Tabelle II.5 Kontaktwinkel auf Objektträgern und auf mit *q*-Graphen beschichteten Objektträgern in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung im rf-Plasma. Vergleichend sind die Werte für eine Behandlung im Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidplasma aufgeführt.

Substrat		Objektträger				quasi-Graphen auf Objektträger			
$t_{\text{Plasma}} / \text{s}$		0	1	30	180	0	1	30	180
Kontaktwinkel $\theta / ^\circ$	O ₂ -Plasma	43 +/- 4	25 +/- 5	14 +/- 3	11 +/- 1	68 +/- 4	63 +/- 7	29 +/- 5	18 +/- 3
	CO ₂ -Plasma	40 +/- 5	38 +/- 5	26 +/- 6	27 +/- 5	69 +/- 4	58 +/- 4	38 +/- 4	34 +/- 4

Der abschließende Vergleich der beiden rf-Plasmen erfolgt über die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Abbildung II.10). Die näherungsweise Bestimmung der funktionellen Gruppen belegt eine vergleichbare Funktionalisierung mit Hydroxy-/Epoxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen. Dies wird abermals an der zunehmenden Intensität der Schulter bei 289 eV sowie an der Signalverbreiterung des C1s-Peaks und der Verschiebung des Emissionsmaximums deutlich. Der Vergleich der prozentualen Anteile aller funktionellen Gruppen zeigt jedoch einen geringfügigen Unterschied für eine Behandlungsdauer über 30 s. Der Anteil an funktionellen Gruppen mit Sauerstoff liegt bei quasi-Graphen, welches im Sauerstoffplasma behandelt wurde, mit 29 % um ~10 % unter dem Wert, der im Kohlenstoffdioxidplasma erzielt wird. Dieser geringere Anteil an erzeugten funktionellen Gruppen im Sauerstoffplasma lässt sich auf das vergleichsweise effektivere Ätzen des quasi-Graphens durch die Reaktion zu Kohlenstoffdioxid zurückführen. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der Mikro-Ramanspektroskopie, bei denen die stärkeren Schwankungen im Funktionalisierungsgrad ebenfalls über die konkurrierenden Reaktionen zwischen einer Funktionalisierung und einem Ätzen des quasi-Graphens begründet wurden. Die näherungsweise bestimmten Anteile an unterschiedlichen Bindungstypen sind für beide rf-Plasmen in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung in Tabelle II.6 aufgeführt.

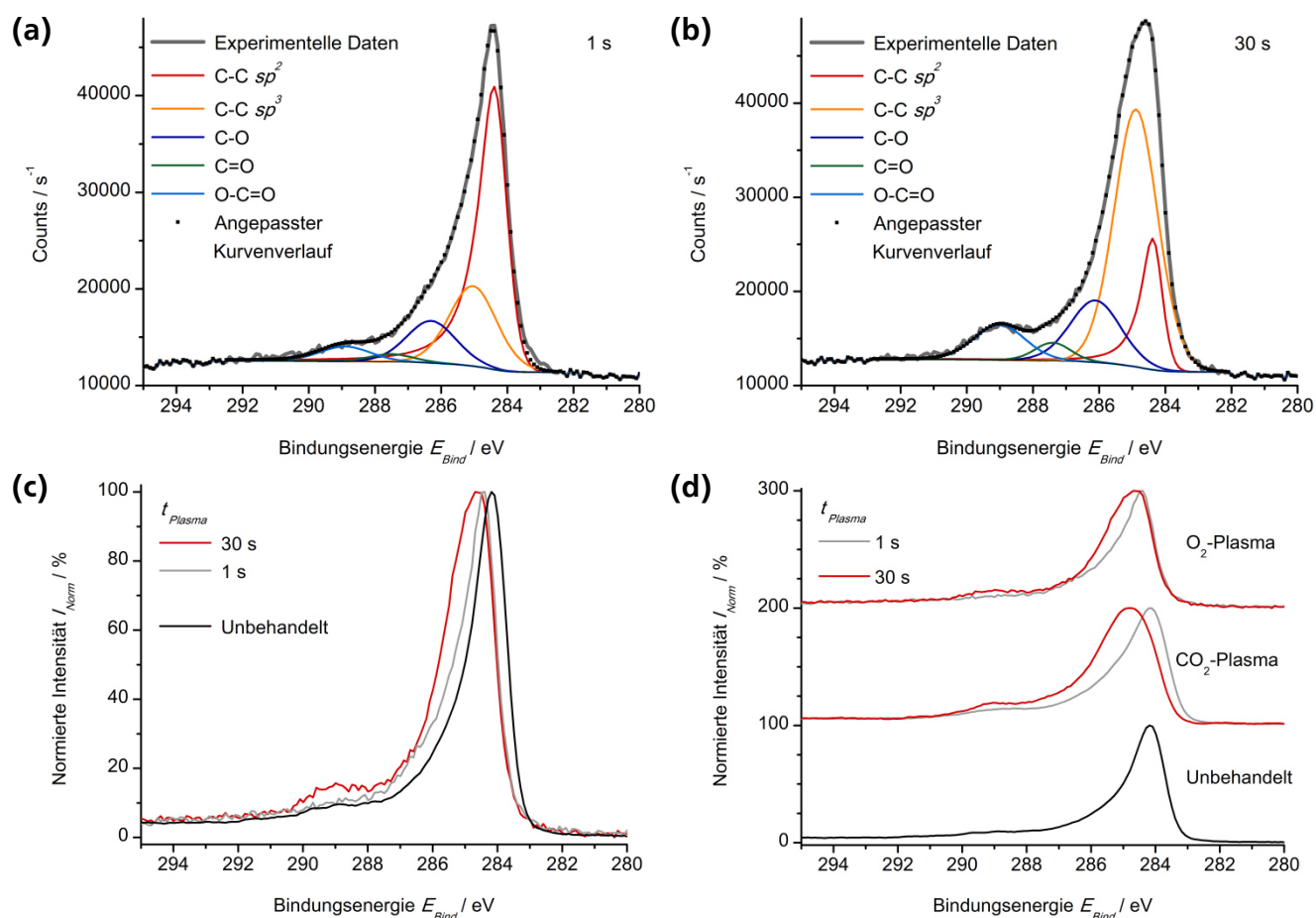


Abbildung II.10 Analyse der Funktionalisierung von q-Graphen im Sauerstoffplasma mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Repräsentative C1s-Spektren von funktionalisiertem q-Graphen nach einer Behandlung im rf-Plasma für (a) 1 s und (b) 30 s. Die Spektren sind auf den Si2p-Peak kalibriert. Neben den experimentellen Daten ist jeweils ein angepasster Kurvenverlauf dargestellt, der aus einer Basislinie und charakteristischen Einzelkurven für die unterschiedlichen Bindungstypen (C-C sp^2 , C-C sp^3 , C-O, C=O, O-C=O) resultiert. (c) Gegenüberstellung der experimentellen C1s-Spektren von unbehandeltem und funktionalisiertem q-Graphen bei normierter Intensität. (d) Vergleich mit einer Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma.

Tabelle II.6 Anteile an unterschiedlichen Bindungstypen in den C1s-Spektren von unbehandeltem und im rf-Plasma funktionalisiertem q-Graphen. Die Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgte für unterschiedliche Behandlungszeiten im Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidplasma. Aufgrund der nicht eindeutigen Abgrenzung der Bindungstypen C-C sp^2 und C-C sp^3 ist zusätzlich eine Gegenüberstellung der Anteile aller C-C- zu C-O-Bindungen aufgeführt.

Verwendetes rf-Plasma	Dauer der Behandlung / s	Anteil an Bindungstypen im C1s-Spektrum / %					
		C-C sp^2	C-C sp^3	C-O	C=O	O-C=O	π - π^*
Unbehandelt	0	55,5	27,6	7,4	2,8	5,7	1,0
		83,1		15,9			1,0
O ₂ -Plasma	1	50,4	27,2	14,7	2,4	5,3	-
		77,6		22,4			-
	30	12,9	58,3	16,2	3,4	9,2	-
		71,2		28,8			-
CO ₂ -Plasma	1	51,5	26,3	11,8	2,2	8,2	-
		77,8		22,2			-
	30	15,9	46,5	21,3	6,0	10,3	-
		62,4		37,6			-

II.4.2 Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln

Die Funktionalisierung des synthetisierten CVD-Graphens mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgt während des modifizierten Transferprozesses aus Kapitel I über das chemische Ätzen des Katalysators. Der theoretische Verlauf dieses Funktionalisierungsprozesses ist in Abbildung II.11 schematisch dargestellt. In Anlehnung an die Ergebnisse von Alemán^[160] entstehen Eisenoxidnanopartikel durch die Reaktion einer salzsauren Lösung aus Eisen(III)-chlorid mit der als Katalysator verwendeten Kupferfolie des CVD-Prozesses. Im Verlauf der Redoxreaktion werden Eisen(III)-ionen zu Eisen(II)-ionen reduziert und die elementare Kupferfolie zu Kupfer(II)-ionen oxidiert, welche in Lösung gehen. Für den chemischen Ätzprozess wird in den folgenden Abschnitten eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure über einen Zeitraum von 3 h verwendet. In dem entstehenden Gemisch bilden sich über nicht näher spezifizierte Reaktionen der Eisenionen mit Wasser und Sauerstoff Eisenoxidnanopartikel, welche an das durch die Reaktion freigeätzte q-Graphen adsorbieren. Durch die Reinigungsschritte des modifizierten Transferprozesses wird die verbliebene Lösung mit suspendierten Nanopartikeln und Metallionen entfernt. Hierbei wird die hohe Löslichkeit der verwendeten und entstehenden Metallchloride in Wasser ausgenutzt. Abschließend erfolgt die Abscheidung des quasi-Graphens mit Eisenoxidnanopartikeln auf einem Zielsubstrat, wobei sich die Partikel zwischen dem Substrat und der Kohlenstoffschicht befinden.

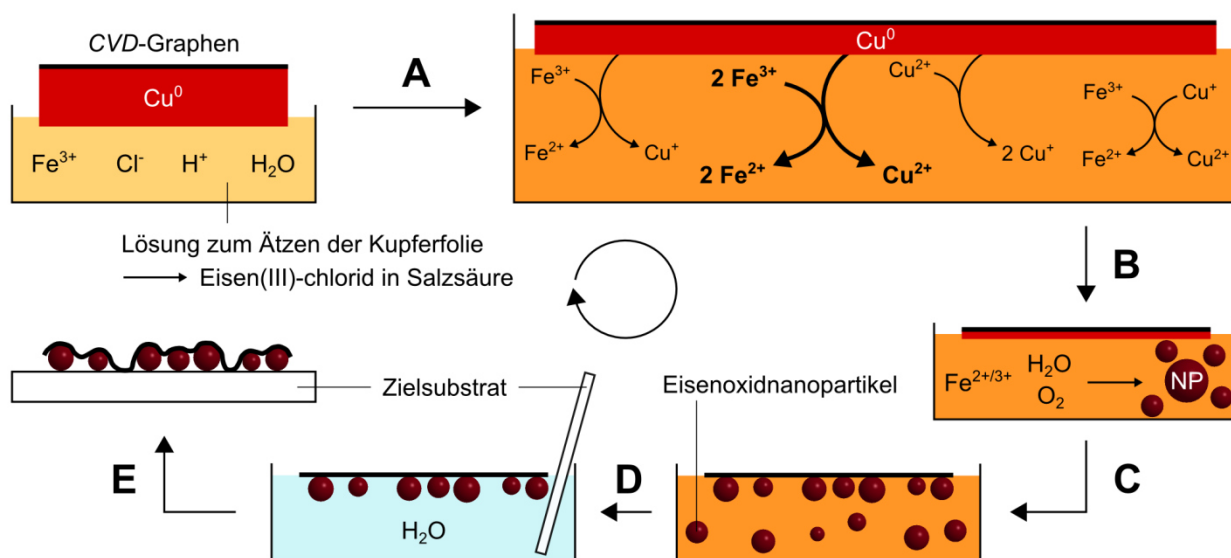


Abbildung II.11 Schematischer Ablauf der Funktionalisierung von CVD-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln während des modifizierten Transferprozesses. Da das Zweikammersystem und die Polymerumrandung keinen Einfluss auf den Prozess der Funktionalisierung haben, sind sie nicht dargestellt. (A) Ätzen der Kupferfolie mit einer Lösung aus Eisen(III)-chlorid in Salzsäure. Die möglichen Teilreaktionen des chemischen Ätzens der Kupferfolie sind vereinfacht dargestellt, wobei der wichtigste Schritt hervorgehoben ist. (B) Bildung der Eisenoxidnanopartikel durch die Reaktionen von $\text{Fe}^{2+/3+}$ mit Wasser und Sauerstoff. (C) Adsorption der Nanopartikel an das freigeätzte CVD-Graphen. (D) Entfernen der Lösung mit freien Nanopartikeln und Reinigung des funktionalisierten q-Graphens mit Wasser. (E) Abschluss des Transferprozesses durch das Aufnehmen des funktionalisierten CVD-Graphens von unten mit einem beliebigen Zielsubstrat.

Die synthetisierten Nanopartikel heben sich bei der Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop auf dem weniglagigen quasi-Graphen als dunkle Partikel im Hellfeld sichtbar ab (Abbildung II.12). Neben dem Z-Kontrast, welcher aus der höheren Ordnungszahl von Eisen gegenüber Kohlenstoff resultiert, sind die Nanopartikel verglichen mit der Kohlenstoffschicht zudem weitaus

dicker. Die Kombination aus Z-, Schichtdicken- und Beugungskontrast an den Netzebenen führt zu einer stärkeren Streuung der Elektronen durch die Nanopartikel und damit zu einer dunkleren Abbildung im Hellfeld.

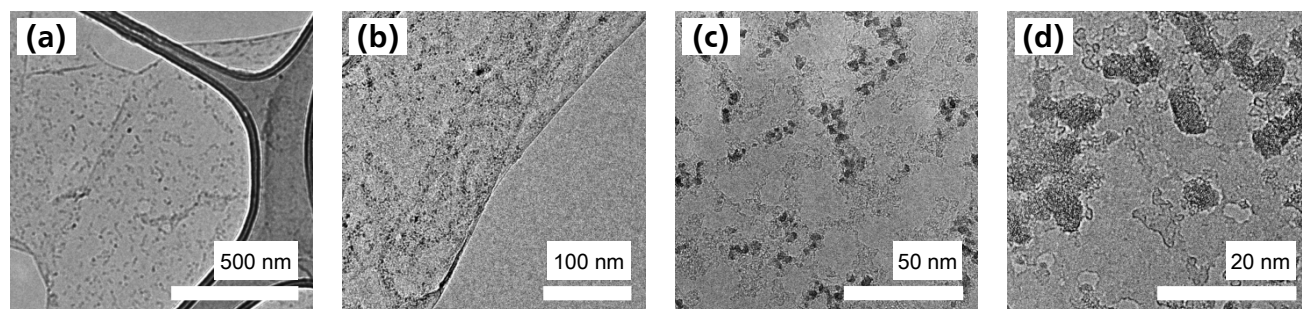


Abbildung II.12 Analyse des mit Nanopartikeln funktionalisierten q-Graphens im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung: 200 keV). Die Funktionalisierung erfolgte über das Ätzen der Kupferfolie während des modifizierten Transferprozesses mit einer Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure für 3 h.

Die Adsorption der Partikel erfolgt dabei bevorzugt an den mehrlagigen Bereichen mit quasi-Graphen auf der durchgängigen Monolage. Dies wird speziell an der nachbearbeiteten Aufnahme in Abbildung II.13d deutlich, in der die Eisenoxidnanopartikel nur in den gelb eingefärbten, mehrlagigen Bereichen vorliegen. Diese können als Defektstellen auf einer defektfreien, kontinuierlichen Schicht aus Graphen betrachtet werden, die den mobilen Partikeln als energetisch günstigere Adsorptionsstellen dienen. Auf den einlagigen Bereichen sind dagegen nahezu keine Partikel vorzufinden.

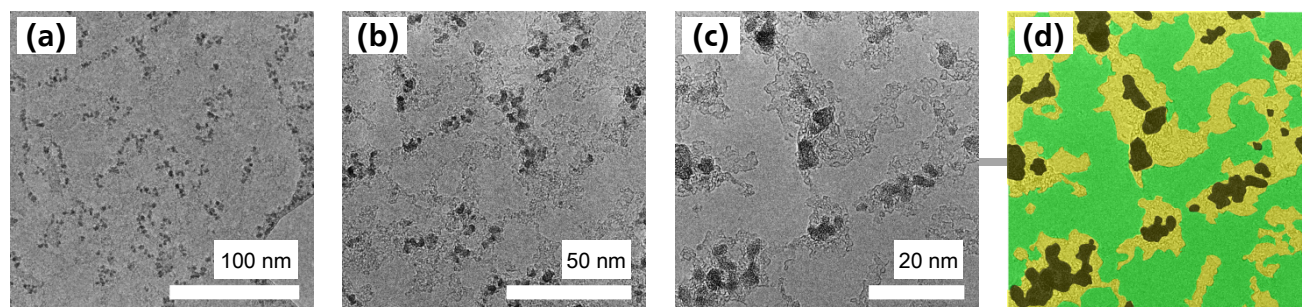


Abbildung II.13 Analyse der Anordnung adsorbierter Nanopartikel auf quasi-Graphen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Beschleunigungsspannung: 200 keV). Zum Ätzen der Kupferfolie wurde eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure für 3 h verwendet. (a) – (c) Aufnahmen von metallischen Nanopartikeln auf q-Graphen. (d) Nachbearbeitete Aufnahme von (c) mit gefärbten Bereichen für einlagiges Graphen (grün), Abschnitte mit zusätzlichen Schichten an q-Graphen (gelb) und Nanopartikel (schwarz).

Für den Nachweis der elementaren Zusammensetzung der Nanopartikel aus Eisen und Sauerstoff werden diese im Transmissionselektronenmikroskop mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert (Abbildung II.14). Neben den üblichen Abbildungen im Hellfeld wurden hierbei auch Aufnahmen der Eisenoxidnanopartikel auf CVD-Graphen im *high-angle annular dark-field* (HAADF) verwendet. Diese ermöglichen aufgrund des noch sensitiveren Z-Kontrastes eine einfache Abgrenzung der Nanopartikel von der Kohlenstoffschicht. Unter Kontrastumkehr erscheinen die Partikel als helle Punkte auf dem dunklen q-Graphen. Bei genauer Betrachtung können zudem die mehrlagigen Bereiche aus quasi-Graphen als leicht hellere Abschnitte auf der dunklen Monolage aus Graphen identifiziert werden. Für einen direkten Vergleich werden mittels EDX sowohl Bereiche ohne als auch mit Nano-

partikeln untersucht. Die detektierten Signale für Kupfer und Kohlenstoff an den Stellen ohne Partikel stammen dabei von der Halterung (Kupfernetz mit Beschichtung aus Kohlenstoff) beziehungsweise vom quasi-Graphen. Verunreinigungen an Kupfer sollten deutlich hell aufleuchten und können auch bei höherer Vergrößerung nicht auf dem quasi-Graphen nachgewiesen werden. Die Analyse der Nanopartikel resultiert in der Detektion zusätzlicher Signale für Eisen, Sauerstoff und Aluminium, wobei Letzteres das Ergebnis einer automatischen Zuordnung ist und vernachlässigbar im Grundrauschen des Spektrums verschwindet. Die Daten stützen damit die postulierte Synthese von Eisenoxidnanopartikeln durch das chemische Ätzen der Kupferfolie mit salzsauren Lösungen aus Eisen(III)-chlorid und stimmen mit den Ergebnissen von Alemán überein. Auch lässt sich an den Aufnahmen im HAADF die bevorzugte Adsorption der Partikel an den mehrlagigen Stellen aus quasi-Graphen nachweisen.

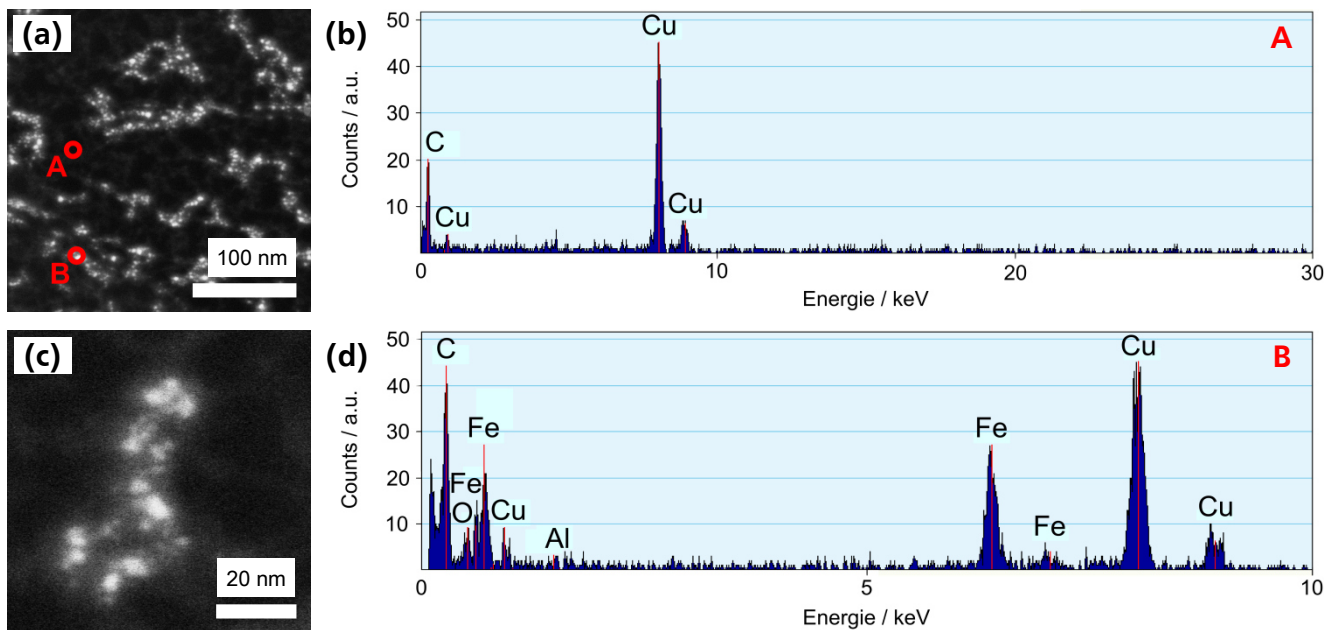


Abbildung II.14 Analyse der Nanopartikel auf quasi-Graphen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop. Zum Ätzen der Kupferfolie wurde eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure verwendet. (a)/(c) Abbildung der metallischen Nanopartikel auf q-Graphen im HAADF. (b) EDX-Spektrum von q-Graphen ohne Nanopartikel gemessen an Position A in (a). Das neben Kohlenstoff detektierte Kupfer stammt von der Halterung (Kupfernetz mit Beschichtung aus Kohlenstoff). (d) EDX-Spektrum im Bereich bis 10 keV, das an Nanopartikeln auf q-Graphen an Position B in (a) gemessen wurde.

Hochaufgelöste Aufnahmen der Eisenoxidnanopartikel im Hellfeld belegen ihre kristalline Struktur durch die Visualisierung von Netzebenen. Über die Methode der Feinbereichsbeugung werden die für polykristalline Materialien charakteristischen Ringdiagramme im Beugungsmuster der Nanopartikel sichtbar. Das repräsentative Beugungsmuster der Eisenoxidnanopartikel ist in Abbildung II.15 dargestellt. Die Indizierung erfolgte auf kubisches Eisenoxid $\text{Fe}_{0,942}\text{O}$, wobei jedoch das Vorliegen weiterer Phasen nicht ausgeschlossen werden kann. Andere bekannte Eisenoxide wie Fe_2O_3 und Fe_3O_4 lassen sich dem Beugungsmuster aber nicht zuordnen. Die Nanopartikel bestehen demnach vorwiegend aus Eisen in der Oxidationsstufe +II. Dies deckt sich mit der zuvor postulierten Redoxreaktion, in der unter Oxidation der elementaren Kupferfolie ein großer Anteil an Eisen(III)-ionen zu Eisen(II)-ionen reduziert wird.

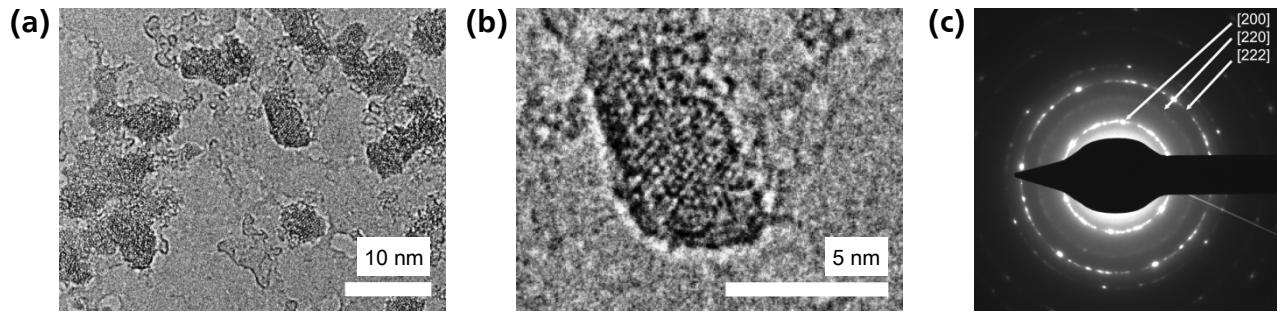


Abbildung II.15 Analyse der Nanopartikel auf q-Graphen mittels Feinbereichsbeugung im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung: 200 keV). Zum Ätzen der Kupferfolie wurde eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure verwendet. (a)/(b) Gruppierte Eisenoxidnanopartikel auf q-Graphen. (c) Repräsentatives Feinbereichsbeugungsmuster der Eisenoxidnanopartikel (indiziert auf kubisches $\text{Fe}_{0,942}\text{O}$).

Der direkte Nachweis der Partikelbildung während des Ätzprozesses durch die chemische Reaktion zwischen Eisen(III)-Ionen und elementarem Kupfer erfolgt über die Steigerung des relativen Verhältnisses an Kupferfolie zu Eisen(III)-chlorid ($rV_{\text{Cu}/\text{FeCl}_3}$). Hierzu wird die bisher eingesetzte Relation von $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 0,025 \text{ mm}$ Kupferfolie zu 190 mL 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure verzehnfacht. Bei gleichem Volumen und gleicher Konzentration der salzsauren Lösung aus Eisen(III)-chlorid werden zuerst neun Kupferfolien mit identischen Maßen geätzt, bevor CVD-Graphen auf der abschließenden zehnten Folie mit der gleichen Lösung transferiert wird. In Abbildung II.16 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit vom relativen Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid gegenübergestellt. Die drastisch erhöhte Anzahl an Eisenoxidnanopartikel auf quasi-Graphen durch die Steigerung des relativen Verhältnisses belegt das Erzeugen der Nanopartikel über den chemischen Ätzprozess. Die Form und Größe der Partikel bleibt gleichzeitig unverändert.

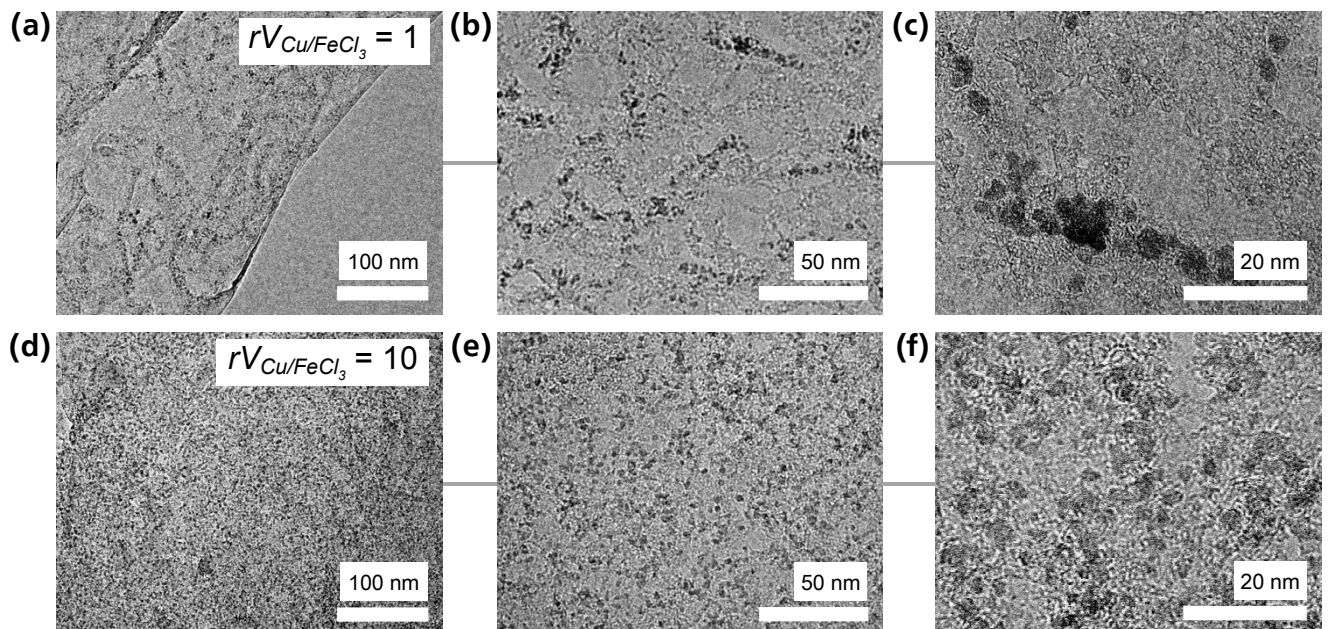


Abbildung II.16 Nachweis der Bildung von Eisenoxidnanopartikeln durch die Reaktion von Kupfer und Eisen(III)-chlorid. Im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung: 200 keV) wird die Menge der entstandenen Nanopartikel in Relation zum eingesetzten Verhältnis Cu/FeCl_3 analysiert. (a) – (c) Kupferfolie und q-Graphen ($20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 0,025 \text{ mm}$) geätzt mit 190 mL 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure (entspricht dem bisher eingesetzten Verhältnis von $rV = 1$). (d) – (f) $10 \times$ Kupferfolie (jeweils $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 0,025 \text{ mm}$) und q-Graphen (wobei nur die letzte Kupferfolie mit q-Graphen beschichtet ist) geätzt mit 190 mL 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure (entspricht $rV = 10$).

In den folgenden Abschnitten werden weitere Parameter des Ätzprozesses mit Eisen(III)-chlorid untersucht, um eine kontrollierte Abscheidung der Nanopartikel an CVD-Graphen zu ermöglichen. Als Anhaltspunkte dienen hierzu die Anzahl an Partikeln und ihr jeweiliger Durchmesser. Der Mittelwert samt Standardabweichung liegt für eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure unabhängig von der verwendeten Menge an Kupfer bei 3 ± 1 nm. Die analysierten Parameter für eine kontrollierte Abscheidung der Eisenoxidnanopartikel auf CVD-Graphen sind die Dauer des Ätzens sowie die Konzentration an Eisen(III)-chlorid und der Anteil an Salzsäure. Zusätzlich wird der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die Anzahl und Größe der Partikel analysiert. In Abbildung II.17 sind Aufnahmen von Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen in Abhängigkeit von der Dauer des Ätzens mit salzsauren Lösungen aus Eisen(III)-chlorid dargestellt. Die betrachtete Zeitspanne liegt zwischen 15 Minuten und 24 Stunden.

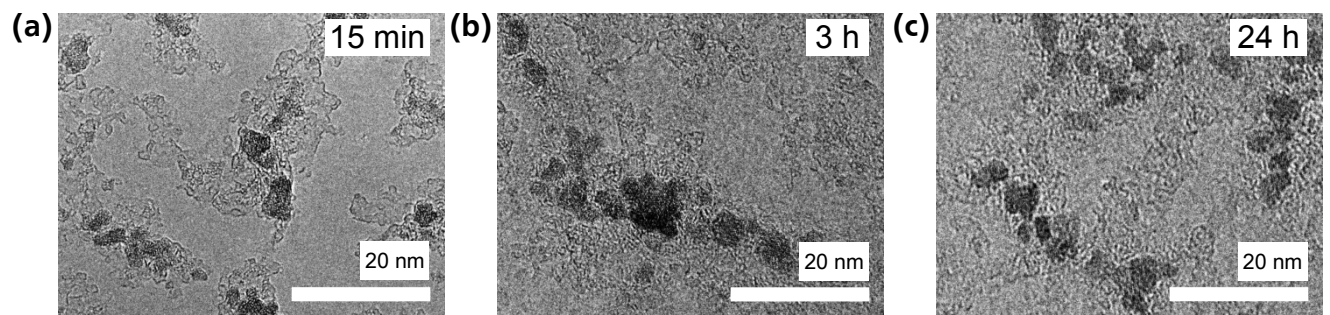


Abbildung II.17 Aufnahmen von Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen in Abhängigkeit von der Dauer des Ätzens. (a) 15 min, was der kürzesten Zeitspanne bis zur vollständigen Entfernung der Kupferfolie entspricht. (b) 3 h. (c) 24 h. Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt. Die verwendete Lösung zum nasschemischen Ätzen der Kupferfolie bestand aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure.

Die Erzeugung der Eisenoxidnanopartikel und ihre Adsorption an quasi-Graphen erfolgen unabhängig von der Dauer des Ätzprozesses. Eine Veränderung in Anzahl, Größe oder Form ist nicht zu erkennen. Dies belegt eine Entstehung der Nanopartikel während der Entfernung der Kupferfolie, wobei eine Adsorption nur an freigeätzten Stellen des CVD-Graphens möglich ist. Die mittleren Durchmesser samt Standardabweichung sowie der jeweils kleinste und größte aller gemessenen Werte sind in Tabelle II.7 zusammengefasst.

Tabelle II.7 Analyse des Durchmessers von Eisenoxidnanopartikeln auf quasi-Graphen in Abhängigkeit von der Dauer des Ätzprozesses. Zum Ätzen wurde eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure verwendet. Die statistische Auswertung erfolgte an den Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop. Neben dem Mittelwert samt Standardabweichung sind der kleinste und größte aller gemessenen Durchmesser angegeben.

Dauer des Ätzens	15 min	0,5 h	1 h	3 h	24 h
Durchmesser der Nanopartikel / nm	3 +/- 1	3 +/- 1	3 +/- 1	3 +/- 1	3 +/- 1
Minimal- / Maximalwert / nm	2 / 5	2 / 4	2 / 3	2 / 4	2 / 4

Als zweiter Parameter wurde die Konzentration an Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure schrittweise reduziert. Da die Bildung der Nanopartikel nachweislich auf die Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit der Kupferfolie zurückzuführen ist, sollte die Verwendung geringer konzentrierter Lösungen die Anzahl oder Größe der Partikel beeinflussen. In Abbildung II.18 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Konzentration an Eisen(III)-chlorid gegenübergestellt. Während für eine Konzentration von

0,5 M noch keine deutlichen Veränderungen sichtbar werden, sind bei einer Konzentration von 0,25 M kaum noch Nanopartikel auf dem funktionalisierten quasi-Graphen zu erkennen. Bei relativ konstanter Anzahl sinkt der mittlere Durchmesser der Partikel geringfügig.

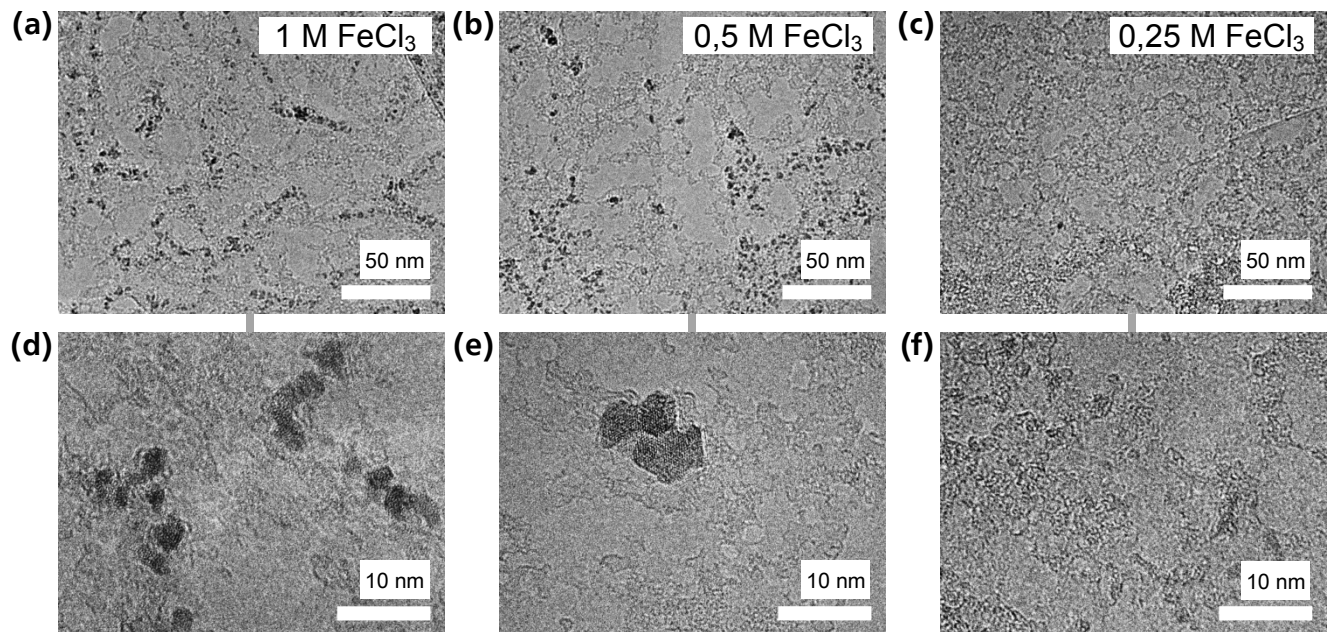


Abbildung II.18 Aufnahmen von Eisenoxidnanopartikeln auf quasi-Graphen in Abhängigkeit von der Konzentration an Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% HCl. (a)/(d) 1 M FeCl_3 . (b)/(e) 0,5 M FeCl_3 . (c)/(f) 0,25 M FeCl_3 . Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt.

In Tabelle II.8 ist eine Übersicht zu den jeweiligen Durchmessern der Eisenoxidnanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Konzentration an Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure gegeben.

Tabelle II.8 Durchmesser von Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen in Abhängigkeit von der Konzentration an Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% HCl. Neben dem Mittelwert samt Standardabweichung sind der kleinste und größte aller gemessenen Durchmesser angegeben.

Konzentration FeCl_3 in 10 Gew.-% HCl / mol/L	1,0	0,5	0,25
Durchmesser der Nanopartikel / nm	3 +/- 1	3 +/- 1	2 +/- 1
Minimal- / Maximalwert / nm	2 / 4	2 / 5	1 / 3

Den letzten variablen Parameter des Ätzprozesses bildet der Anteil an Salzsäure. Ausgehend von einer Lösung aus 1,0 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% HCl wurde der Anteil schrittweise auf konzentrierte Salzsäure mit 37 Gew.-% gesteigert. Im direkten Vergleich in Abbildung II.19 wird die reduzierte Anzahl an Eisenoxidnanopartikeln mit zunehmendem Anteil an Salzsäure deutlich. Für einen Anteil von 37 Gew.-% können nur noch vereinzelt Nanopartikel auf dem funktionalisierten quasi-Graphen nachgewiesen werden. Der mittlere Durchmesser der abgeschiedenen Partikel liegt durchweg bei konstanten 3 +/- 1 nm. Die Ergebnisse belegen eine eindeutige Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Konzentration der verwendeten Salzsäure.

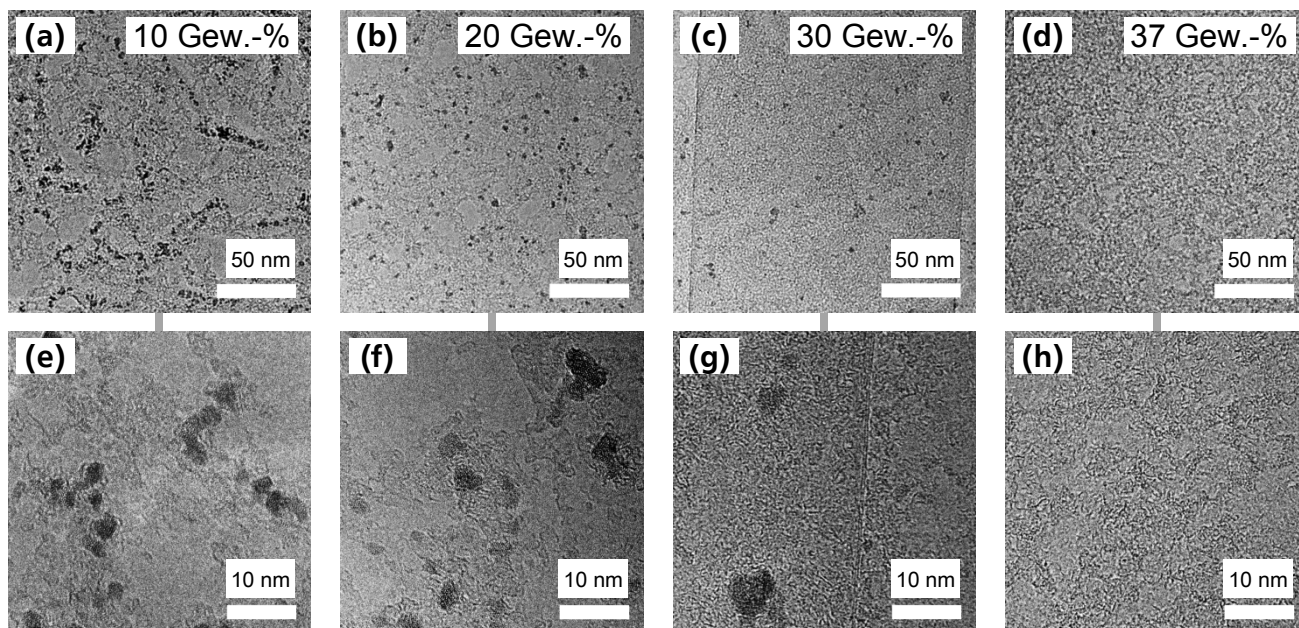
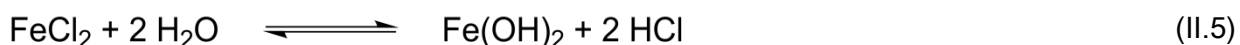


Abbildung II.19 Aufnahmen von Eisenoxidnanopartikeln auf quasi-Graphen in Abhängigkeit vom Anteil an HCl in salzsaurer Lösungen aus 1 M Eisen(III)-chlorid. (a)/(e) 10 Gew.-% HCl. (b)/(f) 20 Gew.-% HCl. (c)/(g) 30 Gew.-% HCl. (d)/(h) 37 Gew.-% HCl. Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Anzahl an Eisenoxidnanopartikeln von der Konzentration der verwendeten Salzsäure kann auf eine Vorstufe aus Eisen(II)-hydroxid nach Gleichung II.5 hindeuten. Eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Edukte und verhindert so die Folgereaktionen zur Bildung der Nanopartikel.



Neben den zuvor beschriebenen Parametern des Transferprozesses wurde auch der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die Anzahl und Größe der gebildeten Eisenoxidnanopartikel untersucht. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse hinsichtlich einer möglichen Synthese von Kohlenstoffnanoröhren an den abgeschiedenen Eisenoxidnanopartikeln. Für die Nachbehandlung wurde quasi-Graphen mit einer Lösung aus 1,0 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure transferiert und für 24 h in einer Wasserstoffatmosphäre bei geringem Gasfluss auf 450 °C erhitzt. Die Partikel sind bei erhöhter Temperatur hochgradig mobil und agglomerieren durch Ostwald-Reifung unregelmäßig unter Vergrößerung ihres Durchmessers (Tabelle II.9 und Abbildung II.20). Die zufällige Agglomeration der Partikel wird nicht nur am Anstieg des mittleren Durchmessers, sondern darüber hinaus auch an der größeren Standardabweichung und dem extremen Unterschied zum gemessenen Minimal- und Maximalwert deutlich.

Tabelle II.9 Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf den Durchmesser der Eisenoxidnanopartikel an quasi-Graphen. Die Behandlung erfolgte in einer Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 450 °C für 24 h. Neben dem Mittelwert samt Standardabweichung sind der kleinste und größte aller gemessenen Durchmesser angegeben.

Nachbehandlung	Durchmesser der Nanopartikel / nm		
	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert
Unbehandelt	3 +/- 1	2	4
H ₂ / 450 °C / 24 h	9 +/- 4	4	18

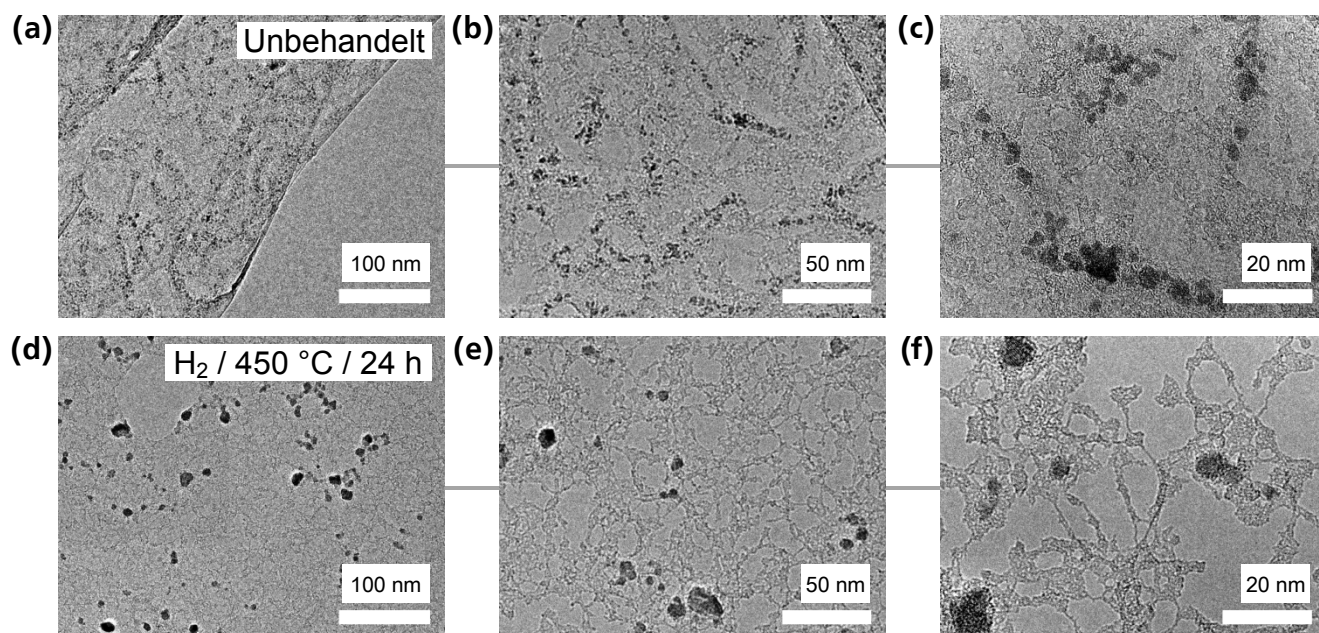


Abbildung II.20 Analyse von Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen (a) – (c) vor und (d) – (f) nach der Behandlung in H_2 bei einer Temperatur von $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h. Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt.

Abschließend wird das funktionalisierte quasi-Graphen mit den Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie und Kontaktwinkelmessung charakterisiert (Abbildung II.21). Sowohl die Ramanspektren als auch die Werte der Kontaktwinkel gleichen jedoch dem unbehandelten CVD-Graphen, das mit wässrigen Lösungen aus Ammoniumperoxodisulfat transferiert wurde.

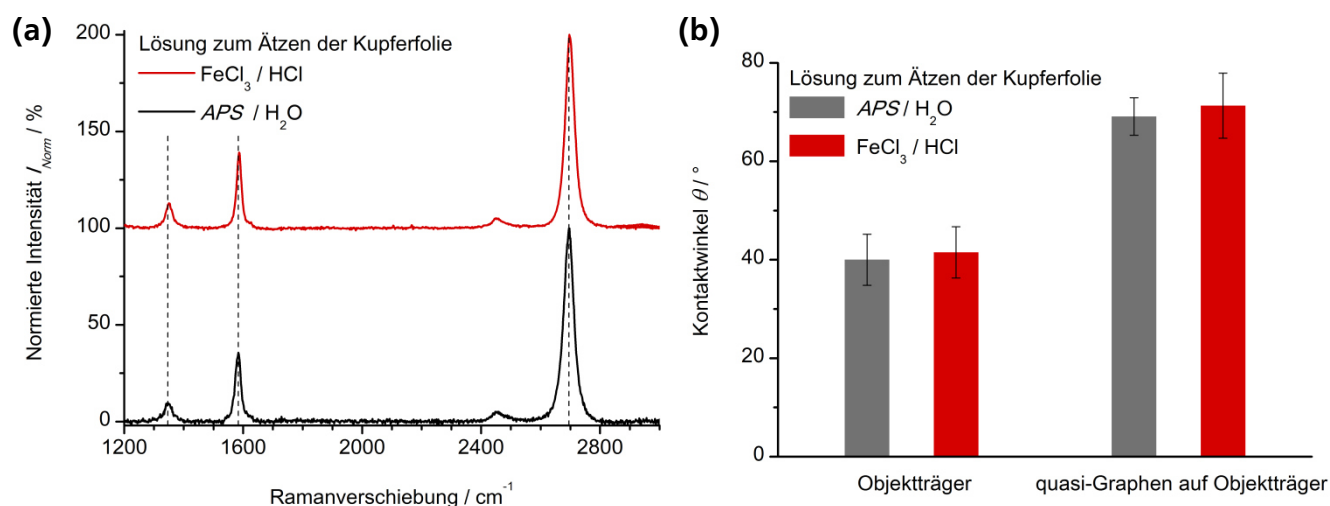


Abbildung II.21 Charakterisierung des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten q-Graphens über die Methoden der Ramanspektroskopie und Kontaktwinkelmessung. (a) Gegenüberstellung repräsentativer Ramanspektren von quasi-Graphen und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem q-Graphen auf SiO_2/Si (Anregungswellenlänge: 514 nm). (b) Gegenüberstellung der Kontaktwinkel von quasi-Graphen und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem q-Graphen auf Objektträgern.

Zur genaueren Gegenüberstellung sind die durchschnittlichen Ergebnisse der Mikro-Ramanspektroskopie in Tabelle II.10 sowie der Verlauf der Kontaktwinkel in Tabelle II.11 zusammengefasst. Ein Nachweis der Funktionalisierung ist mit keiner der beiden Methoden möglich.

Tabelle II.10 Charakterisierung des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten q-Graphens mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). Zum Vergleich sind die Werte von unbehandeltem q-Graphen aufgeführt, bei dem die Kupferfolie mit Ammoniumperoxodisulfat geätzt wurde.

Lösung zum Ätzen	Position / cm^{-1}			Intensitätsverhältnis		Halbwertsbreite G' -Bande / cm^{-1}
	D- Bande	G- Bande	G'- Bande	I_D / I_G	$I_{G'} / I_G$	
$\text{FeCl}_3 / \text{HCl}$	1347 +/- 2	1584 +/- 1	2697 +/- 2	0,2 +/- 0,1	3,1 +/- 1,6	40 +/- 9
APS / H_2O	1348 +/- 2	1584 +/- 2	2696 +/- 3	0,3 +/- 0,1	3,7 +/- 2,1	43 +/- 7

Tabelle II.11 Kontaktwinkel von quasi-Graphen und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem q-Graphen auf Objektträgern. Die Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgte über den Transfer mit salzsauren Lösungen aus Eisen(III)-chlorid.

Substrat	Objektträger		quasi-Graphen auf Objektträger	
Lösung zum Ätzen	$\text{FeCl}_3 / \text{HCl}$	APS / H_2O	$\text{FeCl}_3 / \text{HCl}$	APS / H_2O
Kontaktwinkel $\theta / ^\circ$	42 +/- 5	40 +/- 5	71 +/- 6	69 +/- 4

II.4.3 Kompositstrukturen aus quasi-Graphen und Kohlenstoffnanoröhren

Der folgende Abschnitt von Kapitel II thematisiert die Herstellung von Kompositstrukturen aus quasi-Graphen und Kohlenstoffnanoröhren. Als Ausgangsmaterial dient das mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierte quasi-Graphen, wobei die metallischen Nanopartikel als Katalysator zur Synthese der CNTs fungieren sollen. Die präparierten Schichtsysteme, die hinsichtlich eines Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren untersucht wurden, sind in Abbildung II.22 dargestellt.

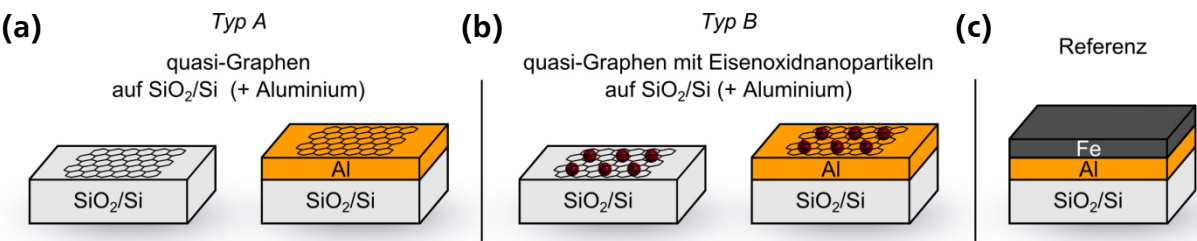


Abbildung II.22 Analytierte Schichtsysteme zur Synthese von Kompositstrukturen aus Kohlenstoffnanoröhren und quasi-Graphen. (a) Typ A: q-Graphen auf SiO_2/Si beziehungsweise auf SiO_2/Si beschichtet mit 13 nm Aluminium. (b) Typ B: mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertes q-Graphen auf SiO_2/Si beziehungsweise auf SiO_2/Si beschichtet mit 13 nm Aluminium. Zusätzlich wird die Menge an abgeschiedenen Nanopartikeln variiert. (c) Referenz aus SiO_2/Si beschichtet mit 13 nm Aluminium und 1,2 nm Eisen für die Synthese vertikal angeordneter Kohlenstoffnanoröhren.

Schichtsysteme vom Typ A bestehen aus unbehandeltem quasi-Graphen, welches über den Transferprozess aus Kapitel I auf Siliciumdioxid/Silicium beziehungsweise auf mit Aluminium beschichtetes Siliciumdioxid/Silicium abgeschieden wurde. Aufgrund des fehlenden katalytisch aktiven Metalls wird kein Wachstum von CNTs auf diesen Substraten erwartet. Sie dienen in Form einer Negativkontrolle als Nachweis für ein Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren an den Eisenoxidnanopartikeln. Auf den Schichtsystemen vom Typ B aus funktionalisiertem quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln ist dagegen die Synthese von CNTs gegebenenfalls möglich. Die in Anlehnung an die Referenz abgeschiedene Schicht aus Aluminium könnte die Synthese der Kohlenstoffnanoröhren durch eine Reaktion mit den Eisenoxidnanopartikeln zusätzlich beeinflussen. Die Referenz (Ref) besteht aus Schichten aus

1,2 nm Eisen und 13 nm Aluminium auf SiO_2/Si , welche im Verlauf der Synthese eine bimetallische Phase und darauf aufbauend Nanopartikel ausbilden. Diese ermöglichen die großflächige Synthese von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren (VACNTs) nach einem *root growth*-Mechanismus. Die Synthese der Kohlenstoffnanoröhren erfolgt unabhängig vom verwendeten Schichtsystem mittels wassergestützter chemischer Gasphasenabscheidung von Ethen bei einer Temperatur von 875 °C in einer Argon-/Wasserstoffatmosphäre. Dabei werden die CNTs gleichzeitig auf den unterschiedlichen Schichtsystemen synthetisiert. Das Wachstum vertikal angeordneter Kohlenstoffnanoröhren auf der Referenz dient als Nachweis für das Vorliegen geeigneter Parameter zur Synthese von CNTs.

In Abbildung II.23 sind die Ergebnisse der Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie nach der chemischen Gasphasenabscheidung von Ethen auf den verschiedenen Schichtsystemen vom *Typ A* und *Typ B* ohne Aluminium zusammengefasst. Ebenfalls sind die vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren abgebildet, die gleichzeitig auf dem Referenzsubstrat synthetisiert wurden.

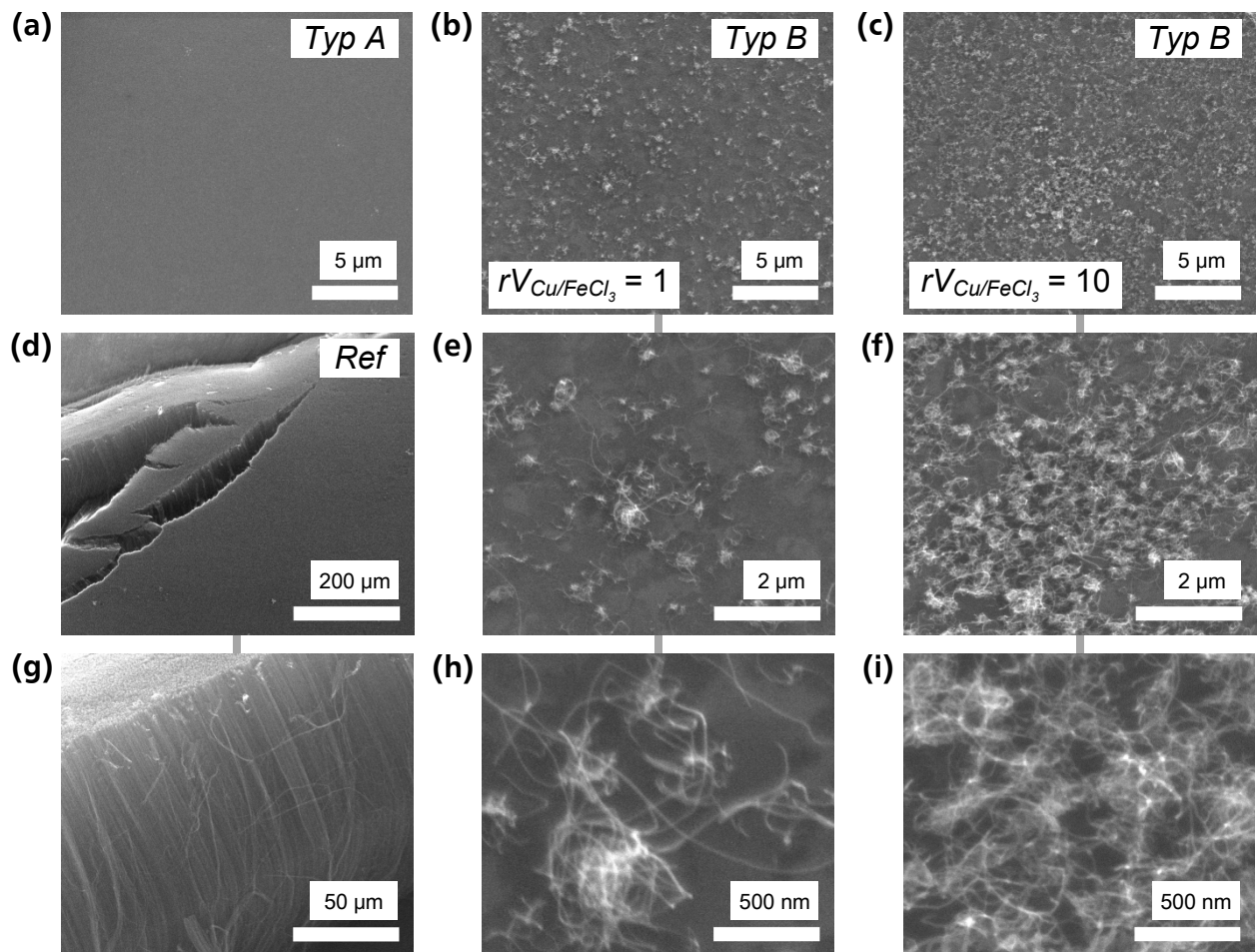


Abbildung II.23 Analyse des Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren an funktionalisiertem quasi-Graphen mittels Rasterelektronenmikroskopie. Das Substrat ist SiO_2/Si ohne Beschichtung mit Aluminium. (a) Repräsentative Aufnahme eines Schichtsystems vom *Typ A* (q-Graphen ohne Eisenoxidnanopartikel). (b)/(e)/(h) CNTs auf q-Graphen, welches mit einer Menge an Eisenoxidnanopartikeln bezogen auf ein relatives Verhältnis Cu/FeCl_3 von $rV = 1$ funktionalisiert wurde. (c)/(f)/(i) CNTs auf q-Graphen, welches mit einer größeren Menge an Eisenoxidnanopartikeln bezogen auf ein relatives Verhältnis Cu/FeCl_3 von $rV = 10$ funktionalisiert wurde. (d)/(g) Unter identischen Bedingungen synthetisierte VACNTs auf dem Referenzsubstrat. ^[433–435]

Während auf den Substraten vom *Typ A* ohne Eisenoxidnanopartikel kein Wachstum nachweisbar ist, wird auf den Proben vom *Typ B* mit unterschiedlicher Anzahl an Katalysatorpartikeln ein Wachstum

von CNTs beobachtet. Die Kohlenstoffnanoröhren wachsen aufgrund der zufälligen Anordnung der Eisenoxidnanopartikel unregelmäßig und ungeordnet an der Oberfläche des Schichtsystems. Eine Erhöhung der Menge an Katalysatorpartikeln resultiert darüber hinaus in einer größeren Anzahl an CNTs. Die Ergebnisse beweisen damit das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren an den abgeschiedenen Eisenoxidnanopartikeln. Die Analyse des Außendurchmessers der synthetisierten CNTs auf quasi-Graphen belegt einen Mittelwert, der unabhängig von der zu Beginn vorliegenden Menge an Nanopartikeln bei durchschnittlich 16 – 17 nm liegt. Der größte gemessene Durchmesser ist mit ~30 nm fast doppelt so groß. Sowohl der Durchmesser als auch die Schwankungen in den Werten deuten auf eine Agglomeration der Eisenoxidnanopartikel trotz ihrer Positionierung zwischen Substrat und quasi-Graphen hin.

In Abbildung II.24 ist das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren auf Schichtsystemen vom *Typ B* mit zusätzlicher Aluminiumschicht dargestellt. Die repräsentativen Aufnahmen gleichen in Art und Ausmaß des Wachstums denen der Schichtsysteme ohne Aluminium. Der mittlere Außendurchmesser der CNTs liegt bei 18 +/- 5 nm und der höchste gemessene Wert bei ~28 nm. Ein Einfluss der Aluminiumschicht auf das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren konnte nicht nachgewiesen werden.

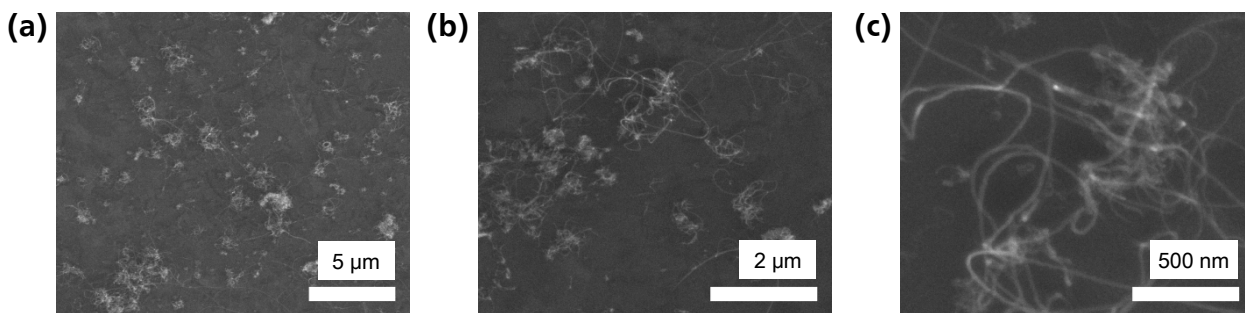


Abbildung II.24 Analyse des Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren an funktionalisiertem quasi-Graphen mittels Rasterelektronenmikroskopie. Das Substrat besteht aus SiO_2/Si beschichtet mit 13 nm Aluminium und die Menge an Eisenoxidnanopartikeln bezieht sich auf ein relatives Verhältnis Cu/FeCl_3 von $rV = 1$.

Zusätzlich werden Synthesen ohne den Kohlenstoffvorläufer Ethen unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen durchgeführt. Der fehlende Anteil im Gasfluss wird mit dem Inertgas Argon ausgeglichen. Auf keinem der untersuchten Schichtsysteme vom *Typ A* und *Typ B*, sowie auf dem Referenzsubstrat, konnte jedoch ein Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren nachgewiesen werden. Das auf den Substraten abgeschiedene quasi-Graphen dient somit nicht als Kohlenstoffvorläufer für die Synthese der CNTs. Da aber grundsätzlich das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhren auf dem abgeschiedenen CVD-Graphen erfolgt, müssen die Katalysatorpartikel im Verlauf der chemischen Gasphasenabscheidung die sie bedeckende Schicht aus quasi-Graphen durchbrechen. Neben einem lokalen Abbau weniger Kohlenstoffatome an den Eisenoxidnanopartikeln ist dabei auch ein Zerreißen der Schicht aufgrund einer Agglomeration der Partikel denkbar. Das postulierte Modell für ein Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem quasi-Graphen ist in Abbildung II.25 schematisch dargestellt.

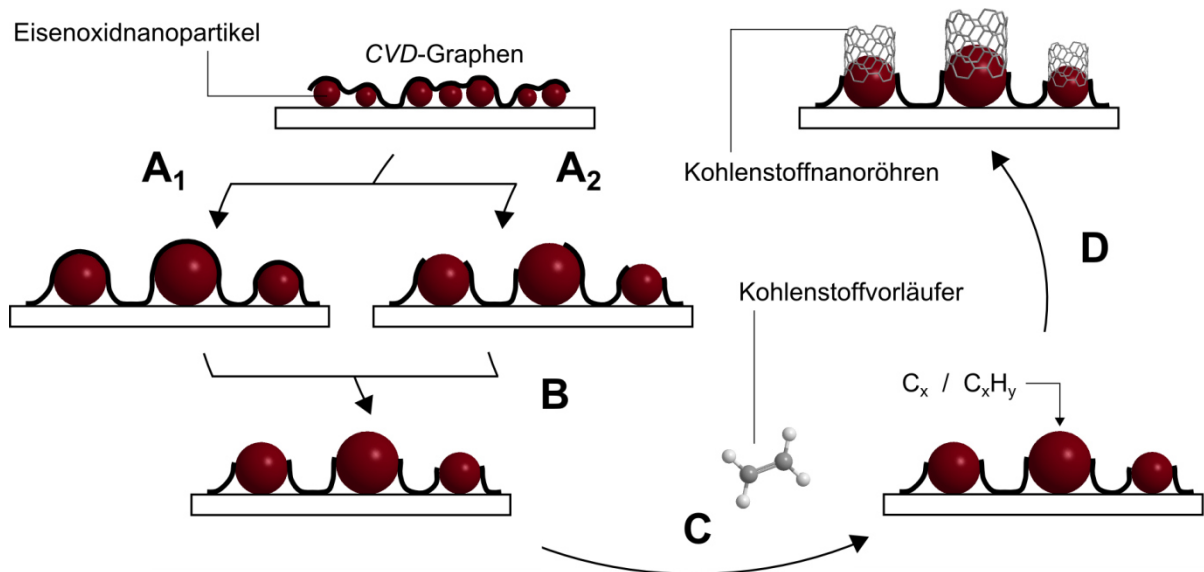


Abbildung II.25 Postuliertes Modell zum Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem quasi-Graphen. Nach dem Transfer befinden sich die Nanopartikel zwischen q-Graphen und dem Zielsubstrat. (A) Mit steigender Temperatur während des CVD-Prozesses agglomerieren die Eisenoxidnanopartikel und ihr Durchmesser vergrößert sich. Dabei kann das CVD-Graphen in seiner Struktur erhalten bleiben (A_1) oder die kontinuierliche Schicht zerreißt (A_2). (B) Bei höheren Temperaturen ist auch ein lokaler Abbau des CVD-Graphens an den Eisenoxidnanopartikeln möglich. (C) Unabhängig davon, welche der postulierten Prozesse ablaufen, sind die katalytisch aktiven Nanopartikel zugänglich für die reaktiven Kohlenstoffspezies C_x und C_xH_y . (D) Das Wachstum der CNTs erfolgt über die chemische Gasphasenabscheidung von Ethen bei 875 °C an den Eisenoxidnanopartikeln.

Die Mobilität der Partikel muss jedoch auch durch das quasi-Graphen eingeschränkt werden, da auf einem geringen Prozentsatz an Substraten vom Typ B ohne Aluminiumschicht ein lokales Wachstum vertikal angeordneter Kohlenstoffnanoröhren nachgewiesen werden kann. In kleinen Bereichen liegen VACNTs vergleichbar zur Referenz vor, während das restliche Substrat ein ungeordnetes Wachstum aufweist (Abbildung II.26). Das Phänomen wurde sowohl für die normale Menge an Eisenoxidnanopartikeln als auch bei einer erhöhten Anzahl mit $rV_{Cu/FeCl_3} = 10$ beobachtet.

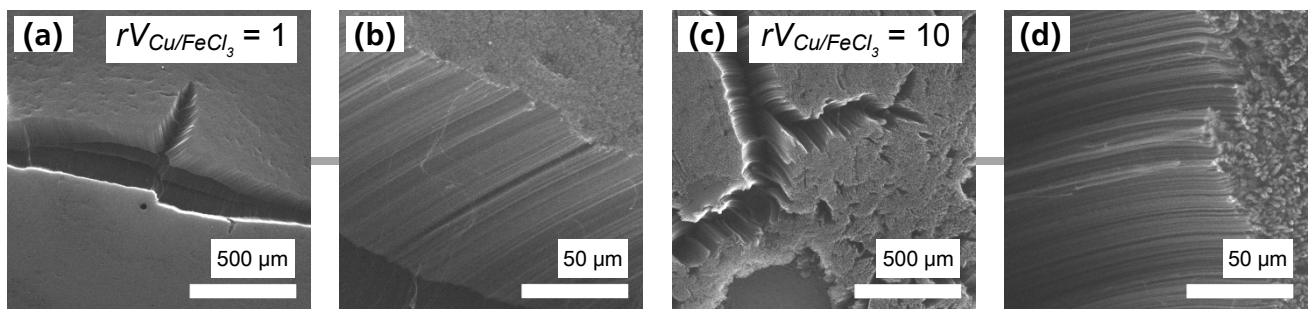


Abbildung II.26 Analyse vertikal angeordneter Kohlenstoffnanoröhren im Rasterelektronenmikroskop. Die Synthese erfolgte an funktionalisiertem quasi-Graphen auf SiO_2/Si mit variierender Menge an Eisenoxidnanopartikeln (repräsentiert durch das relative Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid, die Anzahl steigt mit dem Wert von rV). (a)/(b) Relatives Verhältnis $Cu/FeCl_3$ von $rV = 1$. (c)/(d) Relatives Verhältnis $Cu/FeCl_3$ von $rV = 10$.

Da sich die VACNTs, welche an funktionalisiertem quasi-Graphen synthetisiert wurden, weitgehend zerstörungsfrei von den Substraten entfernen lassen, ermöglichen sie eine genauere Untersuchung der Struktur der CNTs im Transmissionselektronenmikroskop (Abbildung II.27).

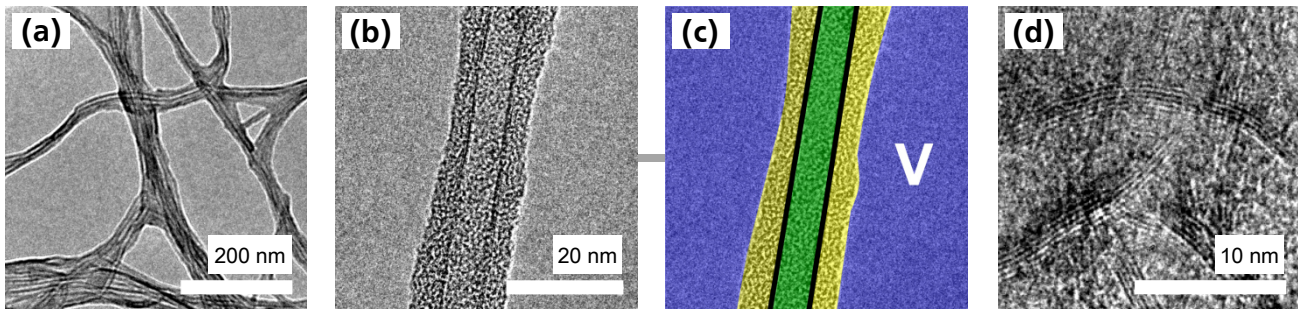


Abbildung II.27 Analyse vertikal angeordneter Kohlenstoffnanoröhren im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung: 200 keV). Die Synthese erfolgte an quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln auf SiO_2/Si . (a) Netzwerk aus dispergierten VACNTs. (b) Vergrößerte Aufnahme einer einzelnen Nanoröhre. (c) Nachbearbeitete Aufnahme von (b) mit gefärbten Bereichen für das Vakuum (blau, gekennzeichnet mit „V“), den Innenbereich des CNT (grün), den Wänden (schwarz) und die äußere Schicht aus amorphem Kohlenstoff (gelb). (d) Vergrößerte Aufnahme übereinanderliegender CNTs mit sichtbarer Wandstruktur.

Die VACNTs sind mehrwandig, bestehen aus einer durchschnittlichen Anzahl von 4 – 7 Wänden und besitzen eine Hülle aus amorphem Kohlenstoff (a-C). Inklusiv dieser Hülle liegt der äußere Durchmesser der Röhren mit 14 – 17 nm im Bereich der Ergebnisse, die mittels Rasterelektronenmikroskopie auch für die ungeordneten CNTs bestimmt wurden. Während der innere Durchmesser bei ~ 7 nm liegt, stimmt der Wert des äußeren Durchmessers ohne amorphes Kohlenstoff von ~ 9 nm mit dem der agglomerierten Eisenoxidnanopartikel nach der thermischen Behandlung bei 450°C überein. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Menge der Nanopartikel an quasi-Graphen in Tabelle II.12 zusammengefasst.

Tabelle II.12 Analyse der Röhrenlänge und unterschiedlichen Durchmesser von VACNTs im Transmissionselektronenmikroskop. Die Auswertung erfolgt in Abhängigkeit von der Menge an Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen, an denen die CNTs synthetisiert wurden (repräsentiert durch das relative Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid, die Anzahl steigt mit dem Wert von rV).

Relatives Verhältnis Cu / FeCl_3	Röhrenlänge / μm	Innendurchmesser / nm	Außendurchmesser / nm		Anzahl an Wänden
			ohne a-C	mit a-C	
1	115	7 +/- 1	8 +/- 1	14 +/- 2	4 – 7
10	160	6 +/- 1	9 +/- 2	17 +/- 3	4 – 7

Der Durchmesser der Röhren und die Anzahl an Wänden belegen ein Agglomerieren der Katalysatorpartikel. Ihre Mobilität ist trotz der Positionierung zwischen Substrat und quasi-Graphen gewährleistet. Das Agglomerieren der Nanopartikel wird, verglichen mit der Behandlung bei 450°C für 24 h, trotz höherer Temperatur durch das weitaus geringere Zeitfenster der Synthese von nur 15 Minuten eingeschränkt. Speziell auf den Proben mit erhöhter Menge an Eisenoxidnanopartikeln wären ansonsten CNTs mit deutlich größerem Durchmesser oder Kohlenstoffnanofasern synthetisiert worden.

Untersuchungen mittels Mikro-Ramanspektroskopie ermöglichen einen qualitativen Nachweis von Kohlenstoffnanoröhren anhand ihrer charakteristischen Banden und Intensitätsverhältnisse. Im Gegensatz zu den ungeordneten CNTs, welche direkt auf den Schichtsystemen vermessen werden müssen, können die VACNTs vorher vom Substrat entfernt werden. Unabhängig hiervon gleichen sich jedoch die Spektren der Kohlenstoffnanoröhren in der Position und den Intensitätsverhältnissen der Ramanbanden (Abbildung II.28). Auch die Menge an Eisenoxidnanopartikeln sowie die Ausrichtung der CNTs beeinflussen das Ramanspektrum nicht. Das Spektrum von quasi-Graphen kann auf der Oberfläche der Substrate an Stellen ohne Kohlenstoffnanoröhren unverändert nachgewiesen werden.

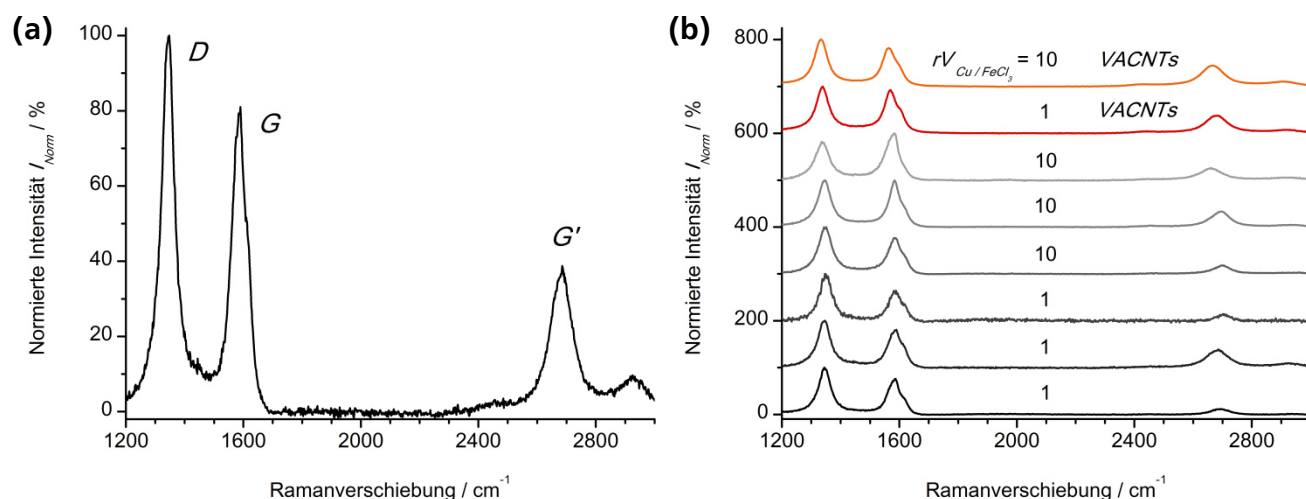


Abbildung II.28 Analyse von Kompositstrukturen aus Kohlenstoffnanoröhren und quasi-Graphen mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Repräsentatives Ramanspektrum der synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren. (b) Übersicht zu Ramanspektren von Kohlenstoffnanoröhren in Relation zur Menge an Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen (repräsentiert durch das relative Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid, die Anzahl steigt mit dem Wert von rV). Zusätzlich sind die Spektren der vertikal angeordneten CNTs dargestellt, die jedoch vor der Messung von den Substraten entfernt wurden.

Die Ergebnisse der Mikro-Ramanspektroskopie an den CNTs sind in Tabelle II.13 zusammengefasst. Das Verhältnis von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff könnte durch eine Optimierung der Syntheseparameter, welche für die Herstellung von VACNTs auf dem Referenzsubstrat ausgelegt sind, noch verbessert werden. Eine derartige Optimierung, die unter anderem Temperatur, Zusammensetzung des Gasgemisches, Synthesedauer sowie Art und Menge des verwendeten Kohlenstoffvorläufers umfasst, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht untersucht.

Tabelle II.13 Ergebnisse der Ramanspektroskopie an Kompositstrukturen aus Kohlenstoffnanoröhren und quasi-Graphen (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die Werte sind in Abhängigkeit von der Menge an Eisenoxidnanopartikeln auf q-Graphen dargestellt (repräsentiert durch das relative Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid, die Anzahl steigt mit dem Wert von rV). Aufgrund der geringen Ausbeute sind die Werte der VACNTs über beide Verhältnisse für $Cu/FeCl_3$ gemittelt.

Ausrichtung der CNTs	Relatives Verhältnis $Cu / FeCl_3$	Position / cm^{-1}			Intensitätsverhältnis	
		D-Bande	G-Bande	G'-Bande	I_D / I_G	$I_{G'} / I_G$
Ungeordnet	1	1346 +/- 2	1588 +/- 2	2694 +/- 8	1,4 +/- 0,2	0,3 +/- 0,2
	10	1349 +/- 3	1584 +/- 1	2698 +/- 1	1,0 +/- 0,3	0,3 +/- 0,1
Vertikal angeordnet	1 / 10	1337 +/- 3	1567 +/- 5	2673 +/- 7	1,1 +/- 0,1	0,5 +/- 0,1

II.4.4 Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Nanopartikeln aus wässriger Lösung

Im abschließenden Teil des zweiten Kapitels wird die Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Nanopartikeln aus wässriger Lösung während des modifizierten Transferprozesses untersucht. Der im ersten Kapitel eingeführte Transferzyklus wird hierzu weitergehend angepasst, sodass nicht nur Nanopartikel an CVD-Graphen, sondern darüber hinaus verschiedene Kombinationen aus Nanopartikeln an der Kohlenstoffschicht abgeschieden werden können. Die Funktionalisierung während des modifizierten Transferprozesses von CVD-Graphen erfolgt über dessen Erweiterung um einen zweiten Zyklus (Abbildung II.29).

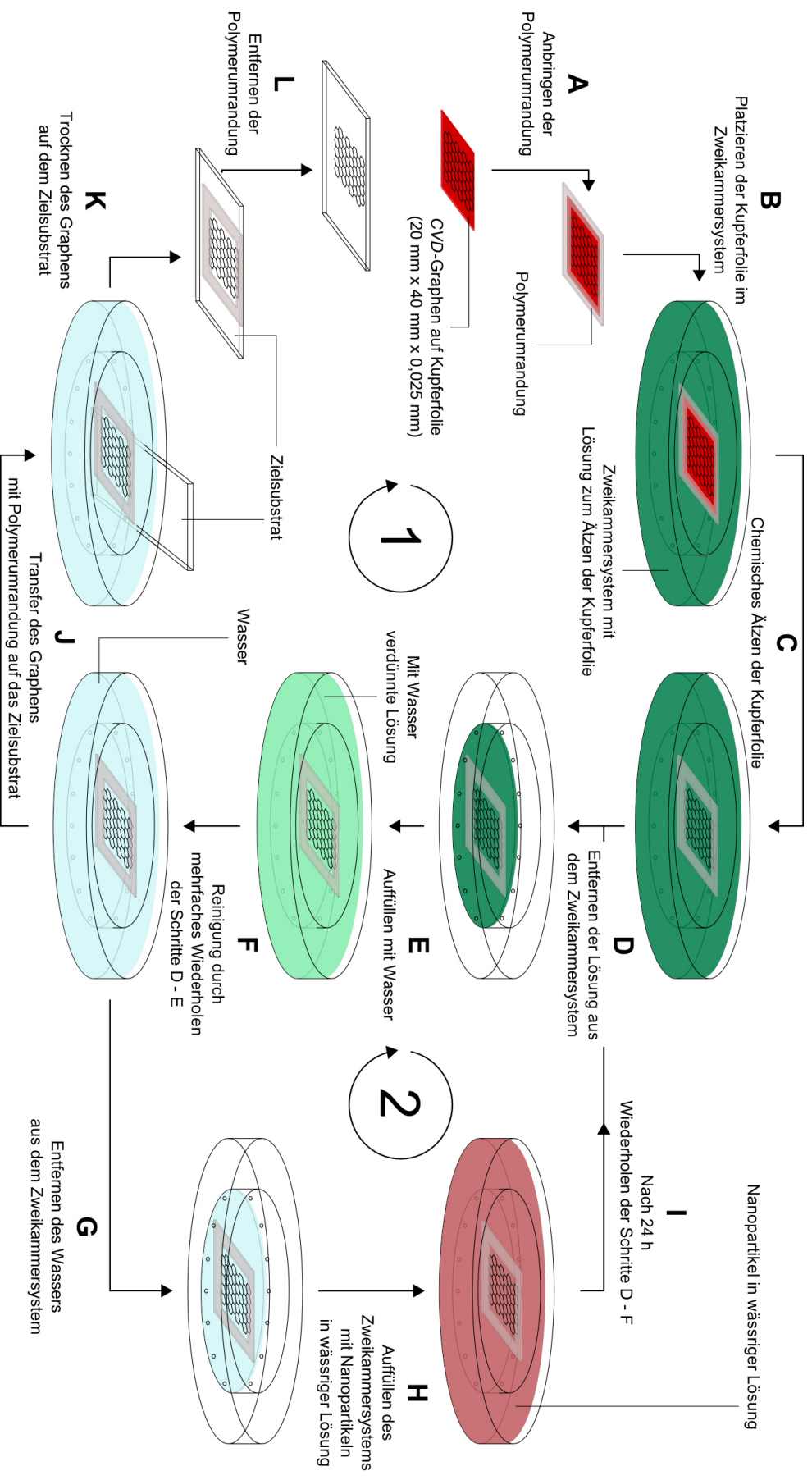


Abbildung II.29 Zweistufiger, modifizierter Transferprozess zur Funktionalisierung von CVD-Graphen mit Nanopartikeln. Der erste Zyklus aus den Schritten (A) – (F) und (J) – (L) entspricht dem in Kapitel I beschriebenen Ablauf des modifizierten Transferprozesses ohne Polymerbeschichtung. Für die Funktionalisierung mit Nanopartikeln wird dieser durch einen zweiten Zyklus ergänzt, der sich an den Reinigungsschritt (F) anschließt. (G) Entfernen des Wassers aus dem Zweikammersystem. (H) Auffüllen des kompletten Zweikammersystems mit Nanopartikeln in wässriger Lösung. (I) Lagern des CVD-Graphens mit Polymerumrandung auf der kolloidalen Lösung für 24 h, wodurch die Nanopartikel an die Kohlenstoffschicht adsorbieren. Anschließend erfolgt die Wiederholung der Schritte (D) – (F) zur Reinigung des CVD-Graphens und der Schritte (J) – (L) für den Transfer auf das Zielsubstrat.

Der erste Zyklus des zweistufigen Transferprozesses gleicht dem Verlauf aus *Kapitel I*. Im Anschluss an die Reinigungsschritte des ersten Zyklus wird das gesamte System jedoch mit einer wässrigen, kolloidalen Lösung aus Nanopartikeln gefüllt, die dadurch an das freigeätzte quasi-Graphen adsorbieren können. Der abschließende Transfer des funktionalisierten CVD-Graphens ohne Polymerbeschichtung auf ein Zielsubstrat gleicht wieder dem bekannten Verlauf aus *Kapitel I*. Da die Möglichkeit besteht, den zweiten Zyklus beliebig oft mit unterschiedlichen Nanopartikeln zu wiederholen, können theoretisch unbegrenzte Kombinationen an Kompositstrukturen hergestellt werden. Der einzige limitierende Faktor ist dabei die Größe des q -Graphens, weil eine Adsorption nur an den freiliegenden Stellen erfolgen kann. Die Anzahl der jeweiligen Nanopartikel muss deshalb über die verwendeten kolloidalen Lösungen kontrolliert werden.

Als Beispiel für eine Kompositstruktur mit zwei unterschiedlichen Typen an Nanopartikeln werden Eisenoxid- und Goldnanopartikel (AuNPs) auf quasi-Graphen abgeschieden. Die Funktionalisierung erfolgt über den zweistufigen, modifizierten Transferprozess durch die Verwendung einer salzsaurer Lösung aus Eisen(III)-chlorid im ersten und einer wässrigen, kolloidalen Lösung aus Goldnanopartikeln im zweiten Zyklus (Abbildung II.30).

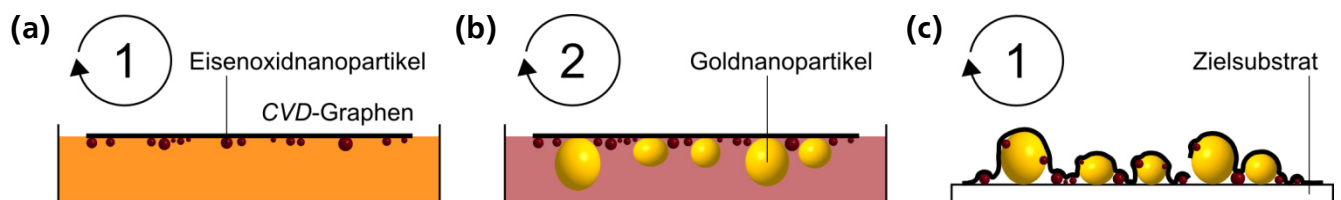


Abbildung II.30 Ablauf der Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Eisenoxid- und Goldnanopartikeln über den zweistufigen, modifizierten Transferprozess. (a) Abscheiden von Eisenoxidnanopartikeln im ersten Zyklus durch die Verwendung salzsaurer Lösungen aus Eisen(III)-chlorid. Die Nanopartikel entstehen über die Reaktion der Ätzlösung mit der Kupferfolie (nicht dargestellt). (b) Abscheiden von Goldnanopartikeln im zweiten Zyklus durch die Verwendung einer wässrigen, kolloidalen Lösung aus AuNPs. (c) Transfer der Kompositstruktur auf ein Zielsubstrat über die letzten Schritte des ersten Zyklus.

Für die Analyse der Funktionalisierung wird die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie angewendet. Neben dem grundsätzlich höheren Z-Kontrast und der teilweise unterschiedlichen Form werden zur einfacheren Unterscheidung Goldnanopartikel mit größerem Durchmesser eingesetzt. In den Aufnahmen heben sich die AuNPs deutlich vom quasi-Graphen ab, wogegen die Eisenoxidnanopartikel mit ihrem mittleren Durchmesser von ~ 3 nm und dem geringeren Z-Kontrast nur bei hoher Vergrößerung sichtbar werden (Abbildung II.31).

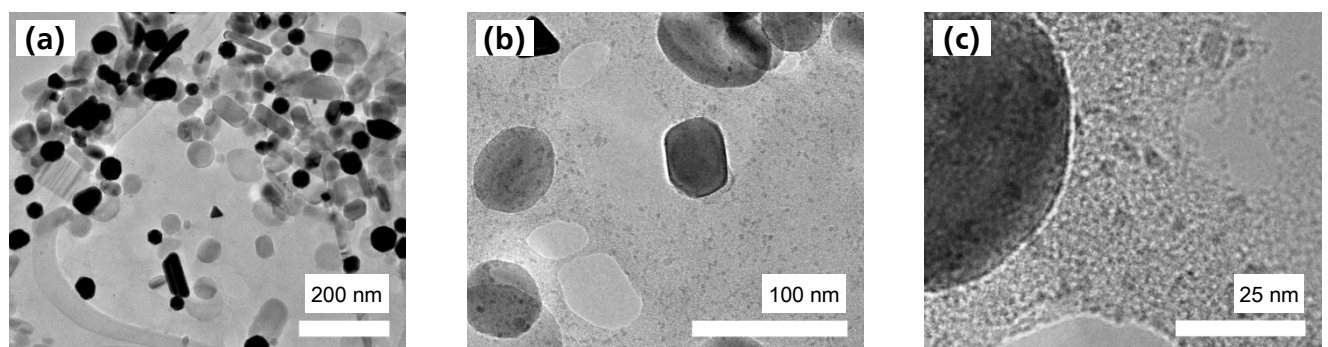


Abbildung II.31 Analyse der Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Eisenoxid- und Goldnanopartikeln über den zweistufigen, modifizierten Transferprozess. Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt.

II.5 Zusammenfassung

Das zweite Kapitel umfasst Methoden zur kovalenten Funktionalisierung von CVD-Graphen sowie zur Herstellung von Kompositstrukturen aus quasi-Graphen und anderen Nanomaterialien. Die kovalente Funktionalisierung erfolgt im Radiofrequenzplasma mit Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff. Zwar entstehen identische funktionelle Gruppen an der Monolage, jedoch resultiert die Behandlung im Sauerstoffplasma in größeren Schwankungen im Funktionalisierungsgrad. Das Abscheiden von Eisenoxidnanopartikeln an *q*-Graphen während des modifizierten Transferprozesses wird durch die Verwendung salzsaurer Lösungen aus Eisen(III)-chlorid für das chemische Ätzen der Kupferfolie demonstriert. An den in Größe und Anzahl variablen Eisenoxidnanopartikeln können Kohlenstoffnanoröhren mittels chemischer Gasphasenabscheidung synthetisiert werden, wodurch Kompositstrukturen aus CVD-Graphen und CNTs entstehen. Die Erweiterung des modifizierten Transferprozesses um einen zusätzlichen Zyklus erlaubt darüber hinaus das Abscheiden von verschiedensten Nanopartikeln aus wässriger Lösung an quasi-Graphen. Die entwickelten Prozesse werden im folgenden *Kapitel III* hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Sensitivität und Selektivität von Chemoresistoren untersucht.



Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Schichtstrukturen aus *CVD*-Graphen

III.1 Einleitung

Der Forschungsschwerpunkt der Sensorik umfasst mit der qualitativen und quantitativen Detektion von Analytmolekülen ein breites Anwendungsspektrum von alltäglichen bis hin zu komplexen industriellen Applikationen.^[436–441] Das vorwiegend eingesetzte Messprinzip für die Untersuchung von Gasgemischen basiert auf der Veränderung des elektrischen Widerstands beziehungsweise der Leitfähigkeit bei Adsorption eines Analyten. Diese Klasse an Sensoren wird unter dem Begriff der Chemoresistoren zusammengefasst.^[442] Neben halbleitenden Metalloxiden liegt der aktuelle Fokus auf der Applikation von Nanomaterialien, deren außergewöhnliche Eigenschaften speziell auf das einzigartige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zurückzuführen sind.^[441,443,444] Da die Detektion von Gasen auf Oberflächenreaktionen beruht, erhöht sich die Leistungsfähigkeit der Sensoren durch den Einsatz nanoskaliger Strukturen.^[443–445] Dies gilt insbesondere für Graphen, das mit einer atomaren Schichtdicke idealerweise einzig aus Oberflächenatomen besteht.^[446,447] Darüber hinaus sind Nanomaterialien hinsichtlich der Miniaturisierung von Sensoren bei geringerem Ressourcen- und Energieverbrauch vorteilhaft.^[448,449]

Neben den herausragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften hebt sich Graphen durch seine zweidimensionale Struktur von anderen Nanomaterialien ab.^[447,450] Diese kann beispielsweise eine Kontaktierung im Vergleich zu *0-D* und *1-D* Nanostrukturen erleichtern.^[449] Im Fokus neuester Forschungen stehen insbesondere defektbehaftete oder funktionalisierte Strukturen aus Graphen beziehungsweise mehrlagigem quasi-Graphen.^[451–453] Defektbehaftetes Graphen zeichnet sich durch einen erhöhten Anteil an Kanten innerhalb der Kohlenstoffschicht aus, welche standardmäßig in mehreren Prozessschritten unter Verwendung verschiedenster Metalle, Polymere und Chemikalien hergestellt werden.^[451,454–456] Funktionalisierte Strukturen basieren dagegen auf der kovalenten Bindung von funktionellen Gruppen und Heteroatomen an die Monolage beziehungsweise auf der Erzeugung von Kompositstrukturen aus Graphen und Polymeren, metallischen Nanopartikeln oder biologischen Molekülen.^[452,453,457–459] Die Prozesse dienen einer Steigerung der Sensitivität und Selektivität des Sensors gegenüber unbehandeltem Graphen. Im Laufe dieses Kapitels wird ein Chemoresistor aus defektbehaftetem quasi-Graphen hergestellt und der Einfluss zusätzlicher Funktionalisierungen über die Methoden aus *Kapitel II* untersucht.

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen zum Aufbau und der Funktionsweise von Chemoresistoren erläutert. Der Fokus liegt auf den sensorischen Eigenschaften von Graphen sowie auf defektbehafteten Strukturen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffschicht.

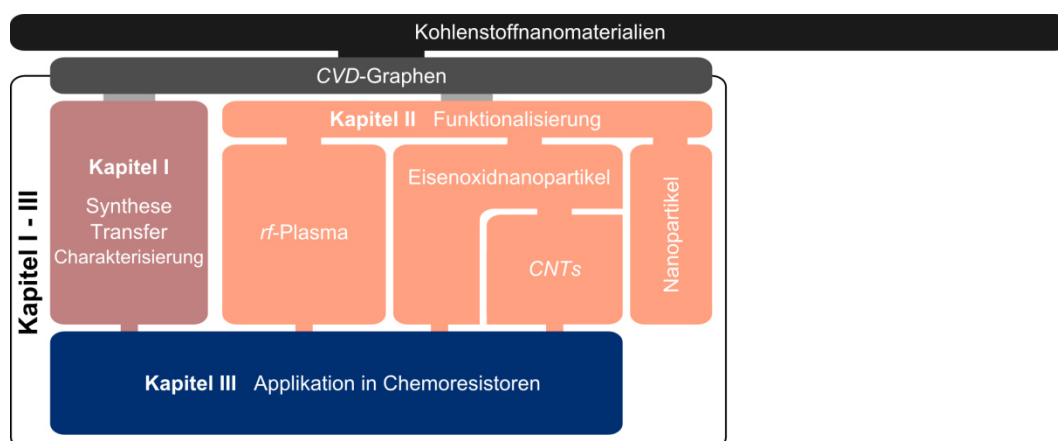


Abbildung III.1 Aktueller Stand innerhalb der schematischen Gliederung der vorliegenden Arbeit.

III.2 Theoretische Grundlagen

III.2.1 Sensoren zur Detektion gasförmiger Analyten

Allgemein werden mit dem Begriff *Gassensor* Bauteile beschrieben, welche die Wechselwirkung mit einem oder mehreren gasförmigen Analyten in ein elektronisches Signal umwandeln. Häufig ist neben dem qualitativen Nachweis individueller Analyten auch eine begrenzte quantitative Bestimmung möglich.^[460,461] Die Detektion gasförmiger Spezies bedingt dabei besondere Anforderungen an das sensorisch aktive Material, da dieses im Normalfall direkt mit der umgebenden Atmosphäre in Kontakt steht. So darf sich zum Beispiel weder der selektive Nachweis eines Analytgases durch Umwelteinflüsse verfälschen, noch sollte sich das Sensormaterial in der Atmosphäre verändern oder zersetzen.^[441,460,462]

Die Detektion gasförmiger Analytmoleküle kann über unterschiedliche Messgrößen mit einer großen Bandbreite potentieller Materialien und Strukturen erfolgen.^[441,463] Die am häufigsten eingesetzte Variante bildet die Klasse der resistiven Gassensoren, den sogenannten Chemoresistoren, bei denen die Adsorption von Gasmolekülen in einer charakteristischen Veränderung des elektrischen Widerstands resultiert.^[441,442,463,464] Alternative Methoden beruhen auf der Veränderung anderer physikalischer Größen, wie der Spannung, Stromstärke, Kapazität, Temperatur oder Masse. Auch optische Verfahren, zum Beispiel unter Verwendung von Infrarotstrahlung, ermöglichen eine qualitative und quantitative Analyse von Gasgemischen.^[441,463]

III.2.2 Chemoresistoren – Aufbau und Prinzip der Messung

Die größte Klasse an Sensoren zur Detektion gasförmiger Analytmoleküle bilden die Chemoresistoren. Eine Veränderung in der chemischen Umgebung des sensorisch aktiven Materials beeinflusst direkt den elektrischen Widerstand beziehungsweise die Leitfähigkeit des Gassensors, wodurch ein qualitativer und quantitativer Nachweis eines Analyten möglich ist.^[441,442,463,464] Der grundlegende Aufbau umfasst zwei Elektroden, standardmäßig aus korrosionsbeständigem Edelmetall, welche durch die sensorisch aktive Struktur miteinander verbunden sind.^[442,464] Eine gezielte Anordnung der Elektroden, beispielsweise in Form einer Interdigitalstruktur, vergrößert dabei die Kontaktfläche mit dem Sensormaterial.^[465] In Abbildung III.2 sind mehrere Beispiele für den Aufbau von Gassensoren dargestellt.

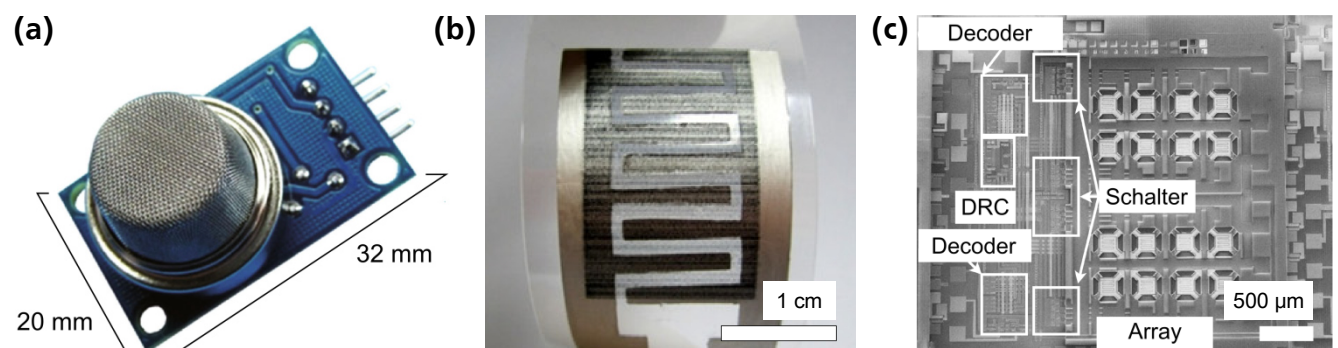


Abbildung III.2 Beispiele für den Aufbau von Gassensoren. (a) Kommerzieller Gassensor auf Basis von Zinndioxid zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid (entnommen aus ^[466] und modifiziert). (b) Flexibler Chemoresistor mit einer Kompositstruktur aus dispergiertem Graphen in Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat (entnommen aus ^[467] und modifiziert). Die Elektroden aus Silber sind in der typischen Interdigitalstruktur angeordnet. (c) 4 x 4 Array aus Sensoren basierend auf Zinndioxid (entnommen aus ^[468] und modifiziert).

Üblicherweise ist ein separates Heizelement auf der Rückseite des elektrisch isolierenden Substrates angebracht, das ein lokales Erhitzen des Chemoresistors auf mehrere 100 °C ermöglicht.^[460,464] Alternativ existieren auch Ansätze, in denen die Messung des Widerstands und die Regulierung der Temperatur über einen einzelnen Stromkreis erfolgen.^[460,463,464]

Der größte Anteil kommerziell erhältlicher Chemoresistoren basiert auf der Verwendung von halbleitenden Metalloxiden als sensorisch aktive Materialien. Ihr chemisch inertes Verhalten, die große Bandbreite möglicher Verbindungen sowie die einfache Produktion und Verarbeitung bei gleichzeitig geringem Kostenaufwand begründen ihr herausragendes Anwendungspotential.^[436,460,461,469,470] Einen Nachteil bildet die geringe Selektivität, die jedoch durch vorgeschaltete Filter oder durch die Anordnung in *Arrays*, eine Vernetzung unterschiedlicher Sensoren, verbessert werden kann.^[468,471–474] Die Strukturierung von Metalloxiden in der Größenordnung von Nanometern ermöglicht zudem eine Steigerung der sensorischen Rückmeldung, da die Veränderung des elektrischen Widerstands auf Adsorptionsprozesse an der Oberfläche des Chemoresistors zurückzuführen ist. Die Form kann dabei von Partikeln, über Röhren und Stäbe, bis hin zu dünnen Schichtsystemen variieren.^[445,469] Eine weitere gängige Materialklasse, die in resistiven Gassensoren eingesetzt wird, bilden leitfähige Polymere.^[475–477] Die zusätzliche Immobilisierung von Nanopartikeln und Enzymen kann auch hier die Sensitivität oder Selektivität erheblich verbessern.^[475,477] In den letzten Jahren hat sich der Schwerpunkt der Forschung auch auf Nanostrukturen aus Kohlenstoff, insbesondere Graphen, ausgeweitet.^[447,448,450,478] Das idealerweise lediglich aus Oberflächenatomen bestehende Graphen weist unter optimierten Bedingungen eine maximale Nachweisgrenze von bis zu einem einzelnen Analytmolekül auf.^[446] Vor der detaillierten Beschreibung der sensorischen Eigenschaften von Chemoresistoren aus Graphen werden im folgenden Abschnitt zuerst die wichtigsten sensorischen Kenngrößen erläutert.

III.2.3 Sensorische Kenngrößen

Sensorische Kenngrößen dienen der Beschreibung charakteristischer Eigenschaften von Sensoren und ermöglichen dadurch einen Vergleich der Leistungsfähigkeit individueller Materialien. Generelle Aspekte bilden die Sensitivität und Selektivität für spezifische Analytgase sowie die Stabilität des Sensormaterials und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Zusätzlich sind die Nachweisgrenze (*LOD*, englisch: *limit of detection*), die Ansprechzeit ($t_{90, \text{Anspr}}$) und die Erholzeit ($t_{90, \text{Erhol}}$) wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung neuer Strukturen.^[460–462,464]

Die Nachweisgrenze beschreibt den geringstmöglichen Anteil an Analytgas, der zuverlässig mit dem Sensor detektiert werden kann.^[460–462] Dieser Wert lässt sich über die niedrigste nachweisbare sensorische Rückmeldung berechnen, welche als dreifache Standardabweichung des Grundwiderstands, das Rauschen, definiert ist.^[460] Die Kenngröße ist abhängig von der Art des Analytgases, der Expositionszeit sowie der Messtemperatur. Für eine Berechnung wird die zugehörige Kalibrierkurve benötigt, die sich mit geeigneten Modellen in Richtung des Nullpunktes extrapolieren lässt.^[460,479–481] In der vorliegenden Arbeit werden hierzu sowohl lineare Adsorptionsisothermen als auch Langmuir-Isothermen verwendet. Die Langmuir-Isotherme ist dabei ein stark vereinfachendes Modell zur Beschreibung der Adsorption von Gasen an einer Festkörperoberfläche. Grundsätzliche Annahme ist die maximale Adsorption einer Monolage an energetisch gleichwertigen Adsorptionsstellen, welche sich gegenseitig nicht beeinflussen.^[482,483] Die Adsorption ist demnach unabhängig vom Bedeckungsgrad, was jedoch für die geringe Anzahl adsorbierter Moleküle bei der Bestimmung der Nachweisgrenze zutrifft. Details zu den Berechnungen folgen im Ergebnisteil in *Abschnitt III.4.7 – Sensorische Kenngrößen*.

Die Ansprechzeit ist definiert als die Zeitspanne zwischen dem Beginn einer Exposition mit Analytgas beziehungsweise einer Veränderung des Anteils an Analytgas bis zum Erreichen von 90 % der endgültigen, konstanten sensorischen Rückmeldung. Umgekehrt entspricht die Erholzeit der Zeitspanne zwischen dem Ende der Exposition und dem Rückgang des Sensorsignals um 90 %.^[460] Die Ansprech- und Erholzeiten sind abhängig vom verwendeten Analytgas, dem Anteil an Analytgas und der Mess-temperatur. Die Kenngrößen bilden Anhaltspunkte für das Ansprechverhalten des Sensors auf Veränderungen im Stimulus und die benötigte Zeit für eine vollständige Regeneration des sensorisch aktiven Materials. Je kürzer die Ansprech- und Erholzeiten, desto größer ist die Leistungsfähigkeit und damit das Anwendungsspektrum des Sensors.^[460,464,466] Charakteristisch für Chemoresistoren aus Graphen ist die extrem langsame Einstellung eines endgültigen, konstanten Widerstands bei Exposition mit einem Analytgas.^[447,450,453] So verändert sich die sensorische Rückmeldung häufig auch über längere Zeiträume stetig weiter, wodurch eine korrekte Berechnung von Ansprechzeiten selten möglich ist. Auch belegen Daten aus der Literatur speziell bei Raumtemperatur eine langsame oder gar unvollständige Regeneration von Strukturen aus Graphen.^[484–486] Die Berechnung von Erholzeiten ist durch diese eingeschränkte Rückführung des Sensorsignals auf den Grundwiderstand ebenfalls stark limitiert. In Abbildung III.3 sind exemplarisch die Verläufe der sensorischen Rückmeldung verschiedener Nanostrukturen inklusive der Berechnung der zugehörigen Kenngrößen dargestellt.

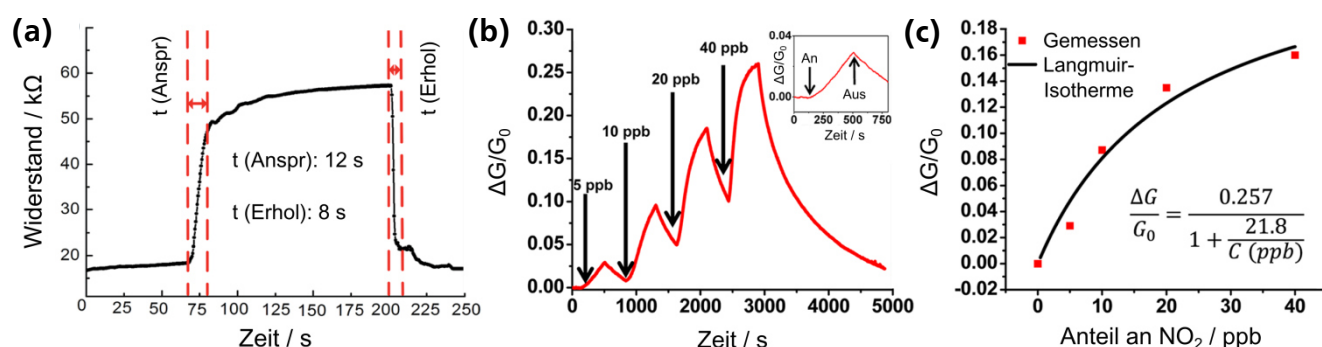


Abbildung III.3 Beispiele zur Berechnung der sensorischen Kenngrößen von Gassensoren. (a) Bestimmung der Ansprech- und Erholzeit eines Sensors aus Kupferoxidnanopartikeln bei einer Temperatur von 220 °C und einer Exposition mit 1 ppm Aceton (entnommen aus^[487] und modifiziert). (b) Dynamische Sensorrückmeldung und (c) zugehörige Kalibrierkurve eines Feldeffekttransistors aus mehrlagigem schwarzen Phosphor bei Exposition mit Stickstoffdioxid (entnommen aus^[479] und modifiziert).

III.2.4 Chemoresistoren aus Graphen

Die Applikation von Graphen und darauf basierenden Strukturen als sensorisch aktives Material in Chemoresistoren beruht auf den herausragenden physikalischen Eigenschaften der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffschicht. Die hohe Anzahl an Oberflächenatomen in der Monolage begründet die hohe Sensitivität für geringste Veränderungen in der umgebenden Atmosphäre.^[446–448,450,488,489] Jede Art von Wechselwirkung beeinflusst das elektronische System und ermöglicht dadurch im Idealfall eine Detektion bis hin zur Adsorption oder Desorption einzelner Moleküle (Abbildung III.4).^[446] Die hohe elektrische Leitfähigkeit und der Grad an Symmetrie innerhalb der Kohlenstoffschicht resultieren zudem in einem verschwindend geringen Rauschen des Grundwiderstands, wodurch sich ebenfalls die Nachweisgrenze verbessert.^[447,450,490] Ergänzend sind die mechanische Stabilität und die zweidimensionale Struktur vorteilhaft bei der Kontaktierung von Graphen, das beispielsweise auch auf flexiblen Substraten eingesetzt werden kann.^[447,450,491–493]

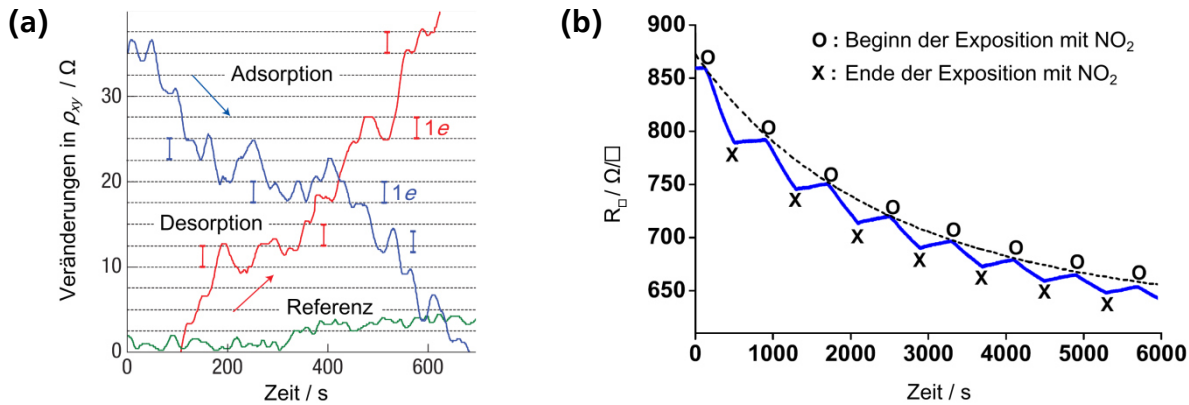


Abbildung III.4 Sensorische Eigenschaften von Graphen. (a) Veränderung des Hall-Widerstands in einem Feldeffekttransistor aus mechanisch exfoliertem Graphen bei Exposition mit stark verdünnten Anteilen an NO_2 in Helium (entnommen aus ^[446] und modifiziert). Die Verläufe repräsentieren die Adsorption von NO_2 (blau), die Desorption im Vakuum bei einer Temperatur von 50°C (rot) und eine Referenzmessung in Helium (grün). (b) Sensorische Rückmeldung von Graphen für eine wiederholte Exposition mit 130 ppm NO_2 bei Raumtemperatur (entnommen aus ^[485] und modifiziert).

Der Einsatz von Graphen und darauf basierenden Strukturen in resistiven Gassensoren wird durch ihre geringe Selektivität begrenzt.^[447,450,494,495] So hat die uneingeschränkte Wechselwirkung mit beliebigen Gasmolekülen zwar eine hohe Sensitivität zur Folge, jedoch wird gleichzeitig der gezielte Nachweis eines bestimmten Analyten erschwert. Auch reicht die thermische Energie bei Raumtemperatur nur selten für die komplette Desorption aller adsorbierten Spezies (Abbildung III.4b).^[447,448,450,485,494,495] Höhere Temperaturen oder die Bestrahlung mit ultravioletter (UV) Licht sind für eine vollständige Regeneration der Kohlenstoffschicht notwendig.^[447,450,496,497] Neben der Entwicklung eines kostengünstigen, reproduzierbaren Herstellungsprozesses im industriellen Maßstab wird der kommerzielle Einsatz von Chemosensoren aus Graphen durch die extreme Abhängigkeit der sensorischen Rückmeldung von externen Faktoren erschwert. Geringste Veränderungen in der Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit sowie Kontaminationen können das Ausmaß der Widerstandsänderung entscheidend beeinflussen.^[447,448,450] Um die genannten Aspekte, insbesondere die hohe Querempfindlichkeit, zu verbessern, hat sich der Schwerpunkt der Forschung deshalb von Graphen auf modifizierte Strukturen verschoben.^[453–458,498] Die Strukturierung oder Funktionalisierung von Graphen sowie die Synthese von Kompositmaterialien ermöglicht eine gezielte Steigerung der Sensitivität und Selektivität der Monolage.^[453–458,498]

III.2.5 Chemosensoren aus defektbehaftetem und funktionalisiertem Graphen

Basierend auf den beschriebenen sensorischen Eigenschaften der defektfreien Monolage richtet sich der aktuelle Fokus in der Literatur primär auf modifizierte Strukturen aus Graphen. Diese können grundsätzlich in zwei Klassen eingeteilt werden: Sensoren aus defektbehaftetem oder funktionalisiertem Graphen. Erstere bestehen aus strukturell veränderten Schichtsystemen,^[454–456,499–502] wogegen an Letzteren kovalent funktionelle Gruppen^[459,503] oder Heteroatome^[457,458,502] angebracht beziehungsweise Kompositstrukturen mit Polymeren,^[467,504,505] Metallen^[452,506–508] und biologisch aktiven Molekülen^[509,510] erzeugt werden. Übergreifendes Ziel bleibt eine Optimierung der Sensitivität und Selektivität der Kohlenstoffschicht für ein spezifisches Analytgas. Aufgrund der Thematik der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus in den folgenden Abschnitten auf den defektbehafteten Strukturen.

Das einfachste Beispiel für eine defektbehaftete Struktur ist Graphen mit einer hohen Anzahl an Korngrenzen, welche die sensorische Rückmeldung geringfügig verstärken.^[511] Ein ähnlicher Effekt entsteht auch durch eine vermehrte Faltenbildung.^[512] Die Strukturierung einer durchgängigen Fläche in sogenannte *Graphennanobänder*,^[454,513–516] Strukturen von geringer Breite, oder in ein poröses Netzwerk^[455,456,497,498,501,517–519] resultiert dagegen häufig in einer drastischen Steigerung der sensorischen Rückmeldung. Neben dem höheren Grad an Kanten wird der Transport der Ladungsträger lokal eingeschränkt, wodurch sich der Einfluss potentieller Adsorbate verstärkt. Ein Nachteil ist die häufig aufwändige Erzeugung derartiger Defektstrukturen, die mitunter mehrere Prozessschritte und die Verwendung von Metallen, Polymeren und unterschiedlichsten Chemikalien erfordert.^[451,454–456] Rückstände aus dem Herstellungsprozess können wiederum auch in kleineren Mengen die sensorischen Eigenschaften der Struktur beeinflussen und so die tatsächlichen Ergebnisse verfälschen.^[520] In Abbildung III.5 sind mehrere Beispiele aus der Literatur für defektbehaftete Strukturen aus Graphen beziehungsweise quasi-Graphen und die zugehörigen sensorischen Eigenschaften dargestellt. Die Netzstruktur in Abbildung III.5a wurde mittels Lithographie aus Graphen erzeugt, wobei während des Verfahrens Polymere, Metalle, verschiedene Lösungsmittel und Behandlungen im Sauerstoffplasma eingesetzt wurden.^[456] Die Strukturierung in Streifen mit einer Breite von ~ 20 nm erhöht unabhängig vom verwendeten Vorläufer zur Synthese der Monolage die sensorische Rückmeldung deutlich (Abbildung III.5d). Alternative Methoden zur Erzeugung struktureller Defekte in Graphen bilden Hydrothermalverfahren (Abbildung III.5b)^[517] und die Behandlung mit Salpetersäure (Abbildung III.5c).^[455] Neben chemischen Verfahren sind auch physikalische Prozesse, wie die Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen, möglich (Abbildung III.5e).^[498]

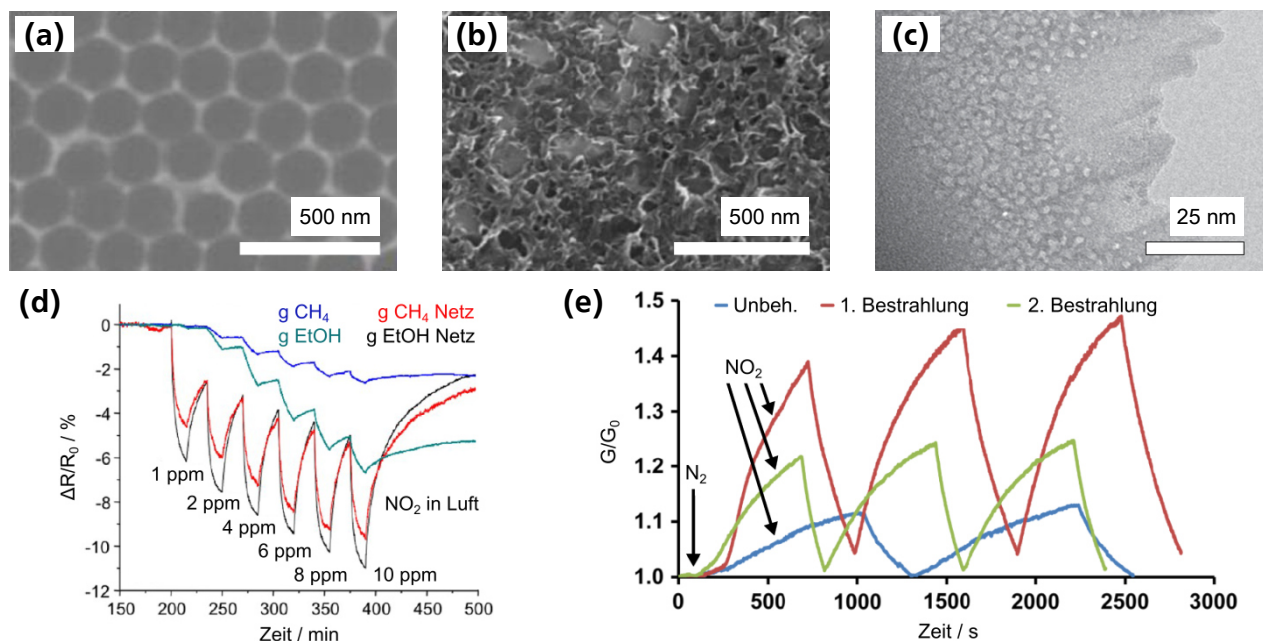


Abbildung III.5 Beispiele für Gassensoren aus defektbehaftetem Graphen. (a) Netzstruktur aus defektbehaftetem CVD-Graphen, welche über Lithographie hergestellt wurde (entnommen aus^[456] und modifiziert). (b) Reduziertes Graphenoxid, welches über ein Hydrothermalverfahren strukturiert wurde (entnommen aus^[517] und modifiziert). (c) Netzstruktur aus Graphen, die durch eine Behandlung mit Salpetersäure erzeugt wurde (entnommen aus^[455] und modifiziert). (d) Sensorische Rückmeldung der Netzstruktur aus (a) für unterschiedliche Vorläufer und in Relation zum unbehandelten Ausgangsmaterial (entnommen aus^[456] und modifiziert). (e) Sensorische Rückmeldung von zweilagigem quasi-Graphen, in welchem durch eine Bestrahlung mit Galliumionen strukturelle Defekte erzeugt wurden (entnommen aus^[498] und modifiziert). Die Exposition mit 100 ppm Stickstoffdioxid erfolgte bei Raumtemperatur und die Regeneration des Sensormaterials zwischen den Intervallen durch eine Bestrahlung mit UV-Licht.

Die kovalente Funktionalisierung von Graphen beziehungsweise die Erzeugung von Kompositstrukturen bietet dagegen vergleichsweise mehr Möglichkeiten für die Einstellung spezifischer sensorischer Eigenschaften.^[453,521] Neben einer Steigerung der Sensitivität kann so speziell die in unbehandeltem Graphen hohe Querempfindlichkeit verbessert werden.^[522–524] Das Anbringen funktioneller Gruppen an der Kohlenstoffschicht,^[459,503] das Abscheiden von Metallen und Metalloxiden in Form von Nanostrukturen^[452,507,508] oder auch das Dotieren mit Heteroatomen wie Stickstoff und Bor^[457,458,502] sind typische Methoden aus der Literatur zur Verbesserung der sensorischen Leistungsfähigkeit.

III.2.6 Charakterisierung der hergestellten Chemoresistoren

Zur Charakterisierung der Sensorsubstrate und der hergestellten Chemoresistoren werden in Übereinstimmung mit den vorherigen Kapiteln die Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie angewendet. Ergänzend werden die Methoden der Lichtmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie eingesetzt, von denen letztere im folgenden Abschnitt kurz beschrieben ist.

Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, englisch: *atomic-force microscopy*) dient primär der Abbildung von Strukturen und Oberflächen, wobei eine nahezu atomare Auflösung erreicht werden kann. Das Bild entsteht durch das Abtasten der Oberfläche mit einer wenige Atome breiten Nadelspitze, die an einem *Cantilever* befestigt ist. Je nach Betriebsmodus steht die Spitze dabei direkt mit der Probe in Kontakt oder oszilliert in geringem Abstand über der Oberfläche. Das zur Auswertung detektierte Signal bildet entweder die Auslenkung des *Cantilevers* oder die Veränderung in dessen Schwingungsfrequenz.^[525,526] Die Analyse von Graphen ist mit modernen Rasterkraftmikroskopen möglich, wodurch beispielsweise unterschiedliche Schichtdicken innerhalb einer gefalteten Struktur abgebildet werden können.^[16,527,528] Hierfür sind jedoch extrem glatte Oberflächen notwendig und die Messungen können durch potentielle Adsorbate extrem verfälscht werden. So schwanken die Werte für die Schichtdicke von Graphen im Rasterkraftmikroskop zwischen 0,1 – 1,1 nm.^[529,530] Auch lassen sich mit der Methode die mechanischen Eigenschaften von Graphen analysieren.^[86,531] In diesem Kapitel wird die Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus zur Bestimmung der Topologie der Sensorsubstrate genutzt, deren Rauheit in der Größenordnung von Mikrometern liegt.

III.3 Motivation und Zielsetzung

Der Schwerpunkt des dritten Kapitels liegt auf der Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Chemoresistoren mit Schichtstrukturen aus CVD-Graphen als sensorisch aktives Material. Unter Anwendung des Transferprozesses aus *Kapitel I* und den Funktionalisierungsmethoden aus *Kapitel II* sollen unterschiedliche Sensorvarianten reproduzierbar hergestellt und der Einfluss der Funktionalisierung auf die sensorischen Eigenschaften untersucht werden. Ein Ziel dieses Kapitels ist die Herstellung einer Defektstruktur aus quasi-Graphen einzig über den Transferprozess und die Beschaf-

fenheit der Oberfläche des Sensorsubstrates. Die Vermeidung zusätzlicher Prozessschritte, wie sie in der Literatur üblicherweise zur Erzeugung von Defekten angewendet werden, soll mögliche Kontaminationen auf ein Minimum reduzieren. Neben der Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften wird eine Steigerung der Sensitivität und Selektivität der Schichtstruktur über die ausgearbeiteten Funktionalisierungsmethoden angestrebt. Während die Selektivität durch eine Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma und die Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln beeinträchtigt werden soll, kann das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren eine verbesserte sensorische Rückmeldung zur Folge haben. Auch sollen sensorische Kenngrößen wie Ansprech- und Erholzeiten sowie Nachweisgrenzen für die toxischen Gase Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid berechnet werden.

III.4 Ergebnisse und Diskussion

III.4.1 Grundlegender Aufbau der Chemoresistoren

Der grundlegende Aufbau der Chemoresistoren, einschließlich der funktionalisierten Varianten, basiert auf defektbehafteten Schichtstrukturen aus quasi-Graphen. Diese werden einzig über den modifizierten Transferprozess und die Wahl eines geeigneten Sensorsubstrates hergestellt. Die Oberfläche der verwendeten Substrate aus Aluminiumoxid mit Platinelektroden sind in Abbildung III.6 dargestellt.

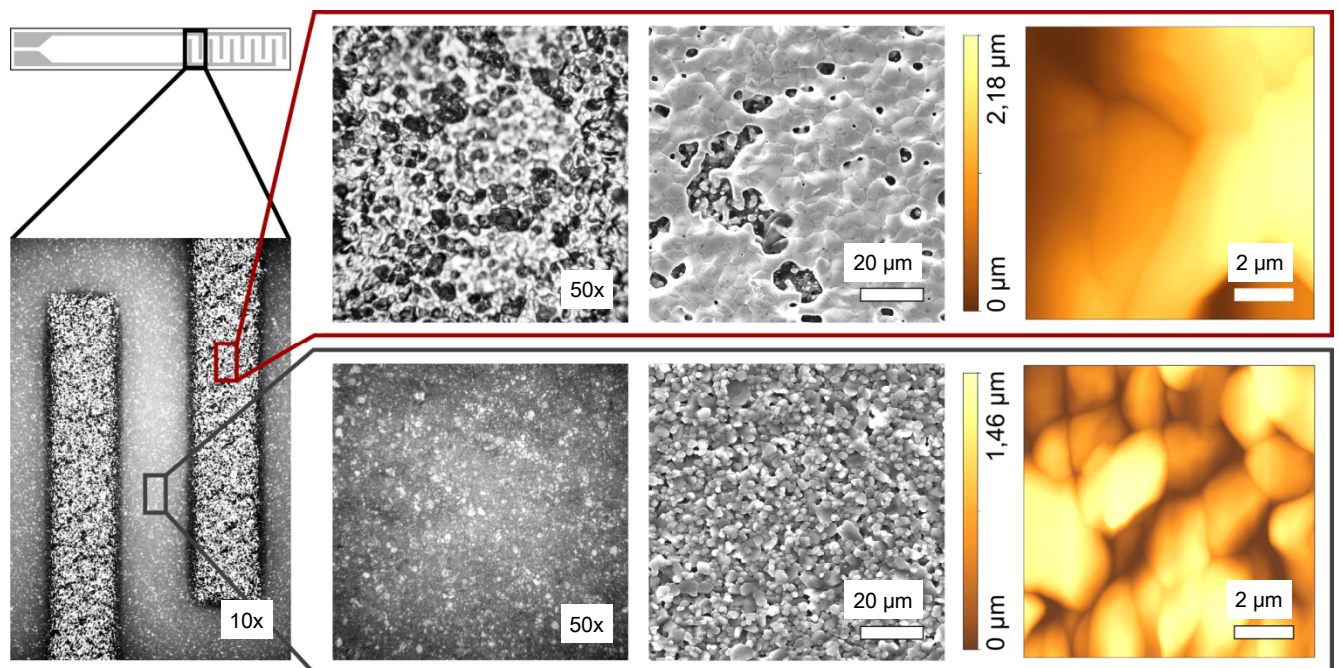


Abbildung III.6 Oberflächenbeschaffenheit der Sensorsubstrate aus Aluminiumoxid (untere Reihe) mit Platinelektroden (obere Reihe). Die Charakterisierung erfolgte über die Methoden der Lichtmikroskopie (in zehn- und fünfzigfacher Vergrößerung), der Rasterelektronenmikroskopie und der Rasterkraftmikroskopie (von links nach rechts).

Die Sensorsubstrate aus Aluminiumoxid besitzen eine raue, unregelmäßige Oberfläche mit kapillaren Hohlräumen und extremen Höhenunterschieden im Bereich von Mikrometern. Der Transfer einer

kontinuierlichen Schicht aus Graphen ohne schützende Polymerbeschichtung führt auf dem Sensorsubstrat zum Zerreißen der Monolage und der Entstehung einer diskontinuierlichen Schicht aus separierten Bruchstücken (Abbildung III.7). Neben dem physikalischen Kontakt mit der unebenen Oberfläche können speziell die Adhäsionskräfte zwischen Graphen und dem verdunstenden Wasser während des Trocknungsprozesses zum Zerreißen der Schicht führen. Nach der Abscheidung kann Graphen auf dem Sensorsubstrat mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen werden, jedoch ist kein elektrischer Widerstand messbar. Erst durch die Wiederholung des Transferprozesses bilden die sich überlagernden Bruchstücke zweier abgeschiedener Schichten das sensorisch aktive Material des Chemoresistors, welches die beiden Elektroden überbrückt (Abbildung III.7c). Dieses diskontinuierliche, zweilagige quasi-Graphen weist einen messbaren elektrischen Widerstand im Bereich von mehreren hundert Ohm auf.

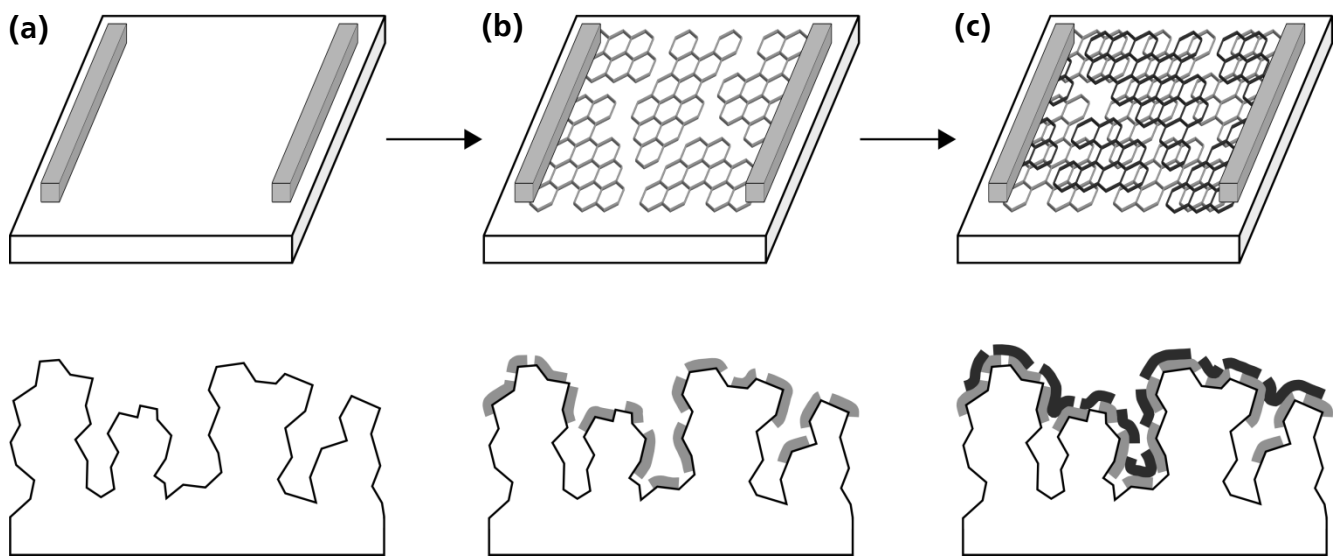


Abbildung III.7 Schematischer Aufbau eines Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen. Neben der Aufsicht (obere Reihe) ist ein vergrößerter Querschnitt der Oberfläche des Sensorsubstrates dargestellt (untere Reihe). Das Abscheiden einer einzelnen, kontinuierlichen Lage aus Graphen über den modifizierten Transferprozess auf das unebene Sensorsubstrat resultiert in der Bildung einer diskontinuierlichen Schicht aus separierten Bruchstücken (b). Durch den identischen Transfer einer zweiten, einzelnen Lage aus Graphen erfolgt eine Verbindung der beiden Platinelektroden mit sich überlagernden Bruchstücken zweier Schichten (c). Die sensorisch aktive Struktur des Chemoresistors besteht folglich aus zwei diskontinuierlichen Schichten aus Graphen, die in Kombination ein diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen mit hohem Defektgrad ausbilden.

Das grundlegende Konzept des Chemoresistors aus sich überlagernden Bruchstücken basiert auf einem Verfahren aus der Literatur, bei dem dispergierte Bruchstücke von Graphen aus Lösung abgeschieden werden.^[532] Der entscheidende Nachteil dieser bekannten Präparationsmethode ist jedoch die fehlende Kontrolle über die Anzahl abgeschiedener Bruchstücke.^[96] So variiert die Gesamtzahl an interagierenden Schichten für individuelle Proben und in Abhängigkeit von der betrachteten Position auf dem Sensor deutlich. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode soll dagegen durch die gezielte Abscheidung einzelner Lagen und dem damit kontrollierten Aufbau des Sensormaterials eine Reproduzierbarkeit der sensorischen Eigenschaften gewährleisten. Eine Charakterisierung des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens erfolgt mittels Ramanspektroskopie direkt auf dem Sensorsubstrat (Abbildung III.8).

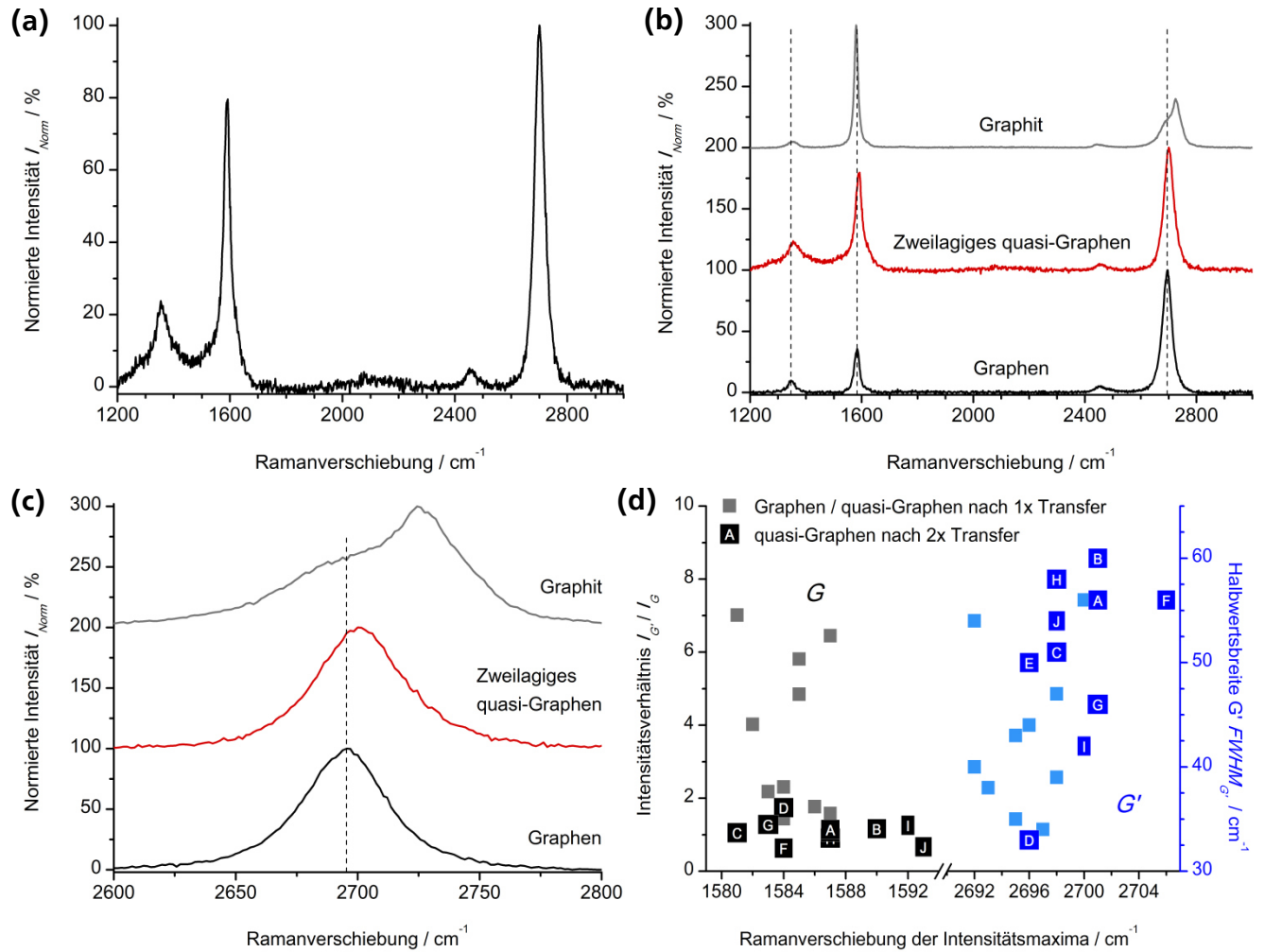


Abbildung III.8 Charakterisierung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Repräsentatives Ramanspektrum des Chemoresistors. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von Graphen, diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen und Graphit. (c) Ausschnitt der Gegenüberstellung von 2600 – 2800 cm^{-1} im Bereich der G' -Bande. (d) Überblick zu den Positionen der Intensitätsmaxima von G- und G' -Bande, dem Intensitätsverhältnis $I_{G'}/I_G$ und der Halbwertsbreite der G' -Bande individueller Chemoresistoren. Neben den mit A – J gekennzeichneten Werten für diskontinuierliches, zweilagiges q-Graphen (wobei mit identischen Buchstaben gekennzeichnete Werte sich auf das gleiche Ramanspektrum beziehen), sind vergleichend die Werte für Graphen / q-Graphen aufgetragen, welches nach einem einzelnen Transferschritt erhalten wurde. Die in blau dargestellten Werte beziehen sich auf die zweite Ordinate.

Das repräsentative Ramanspektrum von diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen weist im Bereich von 1200 – 3000 cm^{-1} die für Graphen charakteristischen Banden D, G und G' auf. Im Vergleich mit vorwiegend einlagigem q-Graphen aus dem ersten Kapitel, wird das verringerte Intensitätsverhältnis zwischen G' - und G-Bande $I_{G'}/I_G$ deutlich, dass für den Extremfall Graphit ein Minimum erreicht. Bei genauerer Betrachtung der G' -Bande kann die Verschiebung des Intensitätsmaximums zu größeren Ramanverschiebungen mit steigender Anzahl an Schichten in quasi-Graphen nachgewiesen werden. Zusätzlich nimmt die Halbwertsbreite der G' -Bande $FWHM_{G'}$ im Vergleich zu einlagigem Graphen leicht zu. Ein statistischer Überblick zur Veränderung der Intensitätsverhältnisse, Halbwertsbreite und Position der Intensitätsmaxima von diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen ist in Abbildung III.8d dargestellt. Als Referenz sind die Werte für quasi-Graphen aufgetragen, welches nach einem einzelnen Transferschritt erhalten wurde. Auch hier wird die Abnahme des Intensitätsverhältnisses $I_{G'}/I_G$, der Anstieg der Halbwertsbreite und die Verschiebung des Intensitätsmaximums der G' -Bande zu größeren

Ramanverschiebungen deutlich. Die gemittelten Werte sind in Tabelle III.1 zusammengefasst und belegen den Aufbau des Chemoresistors aus durchschnittlich zwei Lagen an Graphen.

Tabelle III.1 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Analyse des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen (Anregungswellenlänge: 514 nm). Vergleichend sind die Daten für Graphen / q-Graphen aufgelistet, das nach einem einzelnen Transferschritt erhalten wurde.

Analysierte Struktur	Position / cm ⁻¹			Intensitätsverhältnis		Halbwertsbreite G'-Bande / cm ⁻¹
	D-Bande	G-Bande	G'-Bande	I _D / I _G	I _{G'} / I _G	
Graphen / quasi-Graphen nach einfachem Transfer	1348 +/- 2	1584 +/- 2	2696 +/- 3	0,3 +/- 0,1	3,7 +/- 2,1	43 +/- 7
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen	1348 +/- 1	1587 +/- 4	2700 +/- 3	0,2 +/- 0,1	1,1 +/- 0,3	51 +/- 8

Abweichungen in den Werten von zweilagigem quasi-Graphen sind auf Bereiche mit zusätzlichen Schichten zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel I nachgewiesen wurde, besteht das synthetisierte CVD-Graphen meist aus einer kontinuierlichen Monolage, auf der sich lokal Abschnitte einer zweiten Schicht ausbilden. Bei der Kombination zweier derartiger Strukturen können folglich Bereiche entstehen, in denen die Anzahl zwischen zwei (optimales Minimum) und vier Schichten (Maximum) variiert. In seltenen Fällen kann auf den Chemoresistoren auch das Spektrum von einlagigem Graphen gemessen werden, welches sich zwischen den überlagernden Bruchstücken befindet.

III.4.2 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Abbildungsvarianten erläutert, die für eine Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften der hergestellten Chemoresistoren verwendet werden. Anstelle des elektrischen Widerstands R , der während der Messungen an der Anlage aufgezeichnet wird, ist in den Abbildungen die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ angegeben. Diese ist nach Gleichung III.1 definiert. Ein Anstieg des elektrischen Widerstands bei Exposition mit Analytgas resultiert demnach in einem positiven Wert für $\Delta R/R_0$, ein Abfall des Widerstands in einem negativen Wert.

$$\Delta R/R_0 = [(R_t - R_0)/R_0] \cdot 100 \% \tag{III.1}$$

mit $\Delta R/R_0$ relative Widerstandsänderung / %
 R_t elektrischer Widerstand zum Zeitpunkt t / Ω
 R_0 Grundwiderstand / Ω

Der Grundwiderstand des Chemoresistors R_0 , auf den die Veränderung des elektrischen Widerstands ΔR normiert wird, ist der Mittelwert des elektrischen Widerstands in Inertgas. Für die Berechnung von R_0 wird jedoch nur der Abschnitt mit einer Ablaufzeit t von 0,9 – 1,0 h betrachtet, welcher direkt vor dem ersten Intervall mit Analytgas liegt (Gleichung III.2).

$$R_0 = \bar{R}_{t = 0,9-1,0 \text{ h}} \tag{III.2}$$

mit $R_{t = 0,9-1,0 \text{ h}}$ elektrischer Widerstand im Bereich von 0,9 – 1,0 h / Ω

Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften erfolgt über die Analyse der dynamische Sensorrückmeldung, der Kalibrierkurven und der Temperaturkurven. Die einzelnen Abbildungsvarianten sind in Abbildung III.9 anhand beispielhafter Verläufe dargestellt.

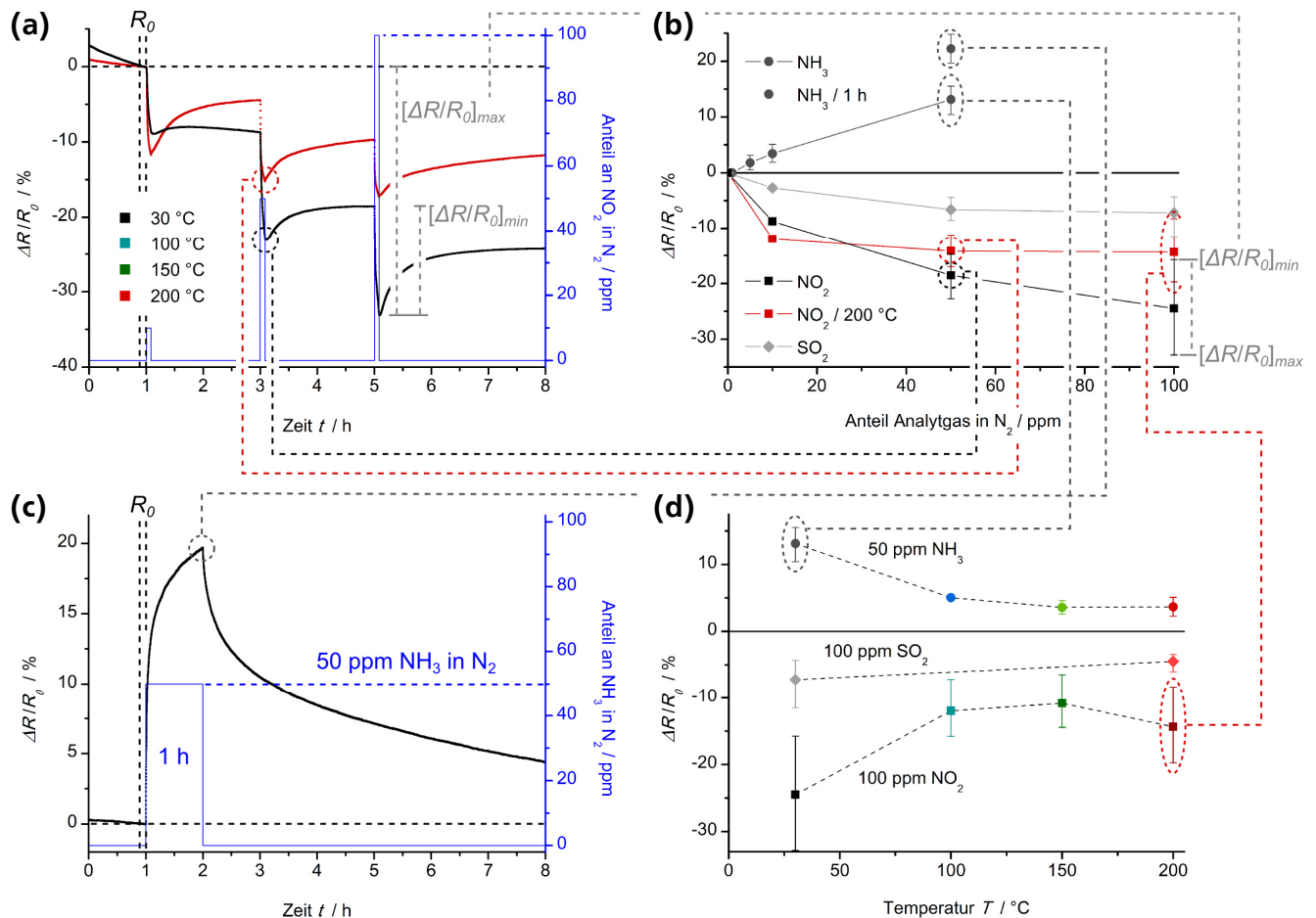


Abbildung III.9 Zur Auswertung der sensorischen Eigenschaften verwendete Abbildungsvarianten und ihr Zusammenhang am Beispiel von Messungen mit einem Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen. (a) Dynamische Sensorrückmeldung, welche den Verlauf der eigentlichen Messung widerspiegelt. Die Expositionszeit mit steigenden Anteilen an Analytgas beträgt 5 min je Intervall (in blau dargestellt), wobei die Werte mit der zweiten Ordinate korrelieren. Ein Beispiel für eine alternative Messung mit einem einzelnen Intervall und einer Expositionszeit von 1 h ist in (c) dargestellt. (b) Kalibrierkurven, in welchen die Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung vom Anteil an Analytgas dargestellt ist. Der von den Fehlerbalken eingegrenzte Bereich umfasst alle erhaltenen Messwerte. (d) Temperaturkurven, welche die Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung von der Temperatur bei konstantem Anteil an Analytgas wiedergeben. Sowohl die Temperatur des Chemoresistors als auch die Analytgase sind in allen Abbildungsvarianten einheitlich durch Farben und Symbole codiert.

Ein exemplarischer Verlauf der dynamischen Sensorrückmeldung ist in Abbildung III.9a dargestellt. Hierbei ist die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ gegen die Ablaufzeit t bei variierenden Intervallen mit Analytgas aufgetragen. Die Intervalle haben jeweils eine Dauer von fünf Minuten, wobei zwischen den einzelnen Intervallen mit Stickstoff gespült wird. Die Anzahl der Intervalle und die untersuchten Anteile sind dabei abhängig vom jeweiligen Analytgas. Während für Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid drei Intervalle im Bereich von 10 – 100 ppm gemessen werden, liegen für Ammoniak vier Intervalle im Bereich von 1 – 50 ppm vor. Die in blau dargestellten Intervalle korrelieren mit der zweiten Ordinate, an welcher die jeweils zugehörigen Anteile an Analytgas abgelesen werden können (in den Beispielmessungen aus Abbildung III.9a: 10 ppm, 50 ppm und 100 ppm NO_2). Alternativ

werden auch Messungen mit einem einzelnen Intervall und einer Expositionszeit von einer Stunde bei konstantem Anteil an Analytgas durchgeführt (Abbildung III.9c).

Die Messungen erfolgen bei variierender Temperatur im Bereich von 30 – 200 °C. Für die einzelnen Temperaturen 30 °C, 100 °C, 150 °C und 200 °C wird in allen Abbildungsvarianten eine einheitliche Farbcodierung verwendet (Abbildung III.10). Die niedrigste Messtemperatur beträgt 30 °C, da diese unabhängig von den jahreszeitlich bedingten Schwankungen der Umgebungstemperatur eingestellt werden kann.



Abbildung III.10 Farbcodierung der Temperatur des Chemoresistors in den zur Auswertung der sensorischen Eigenschaften verwendeten Abbildungsvarianten: 30 °C = Schwarz/Graustufen / 100 °C = Türkis / 150 °C = Grün / 200 °C = Rot/Orange.

Aufgrund der unvollständigen Rückführung des elektrischen Widerstands auf den Grundwiderstand R_0 zwischen den Intervallen mit Analytgas (gleichbedeutend mit einer unvollständigen Rückführung der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ auf 0 %), werden für alle Intervalle (mit Ausnahme des Ersten) ein Minimalwert $[\Delta R/R_0]_{\min}$ und ein Maximalwert $[\Delta R/R_0]_{\max}$ erhalten. Der Maximalwert $[\Delta R/R_0]_{\max}$ ist die relative Widerstandsänderung in Relation zum anfänglichen Grundwiderstand R_0 (berechnet aus dem Widerstand für den Bereich $t = 0,9 - 1,0$ h). Zur Berechnung des Minimalwerts $[\Delta R/R_0]_{\min}$ wird die relative Widerstandsänderung in Relation zu einem für jedes Intervall neu bestimmten Grundwiderstand gesetzt. Dieser spezifische Grundwiderstand berechnet sich aus dem jeweiligen Mittelwert des Widerstands in den sechs Minuten vor Beginn des Intervalls mit Analytgas. Allgemein berechnet sich dieser spezifische Grundwiderstand für das Intervall zur Ablaufzeit $t = X,0$ h aus dem Mittelwert des Widerstands für den Bereich $t = (X-1),9 - X,0$ h.

In Abbildung III.9b sind exemplarisch mehrere Kalibrierkurven dargestellt, bei denen die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ gegen den Anteil an Analytgas aufgetragen wird. Grundsätzlich gehen alle Kurven durch den Nullpunkt, da die relative Widerstandsänderung in Inertgas 0 % beträgt. Neben der Farbcodierung für die Messtemperatur sind die jeweiligen Analytgase zusätzlich durch Symbole codiert, welche auch in den Temperaturkurven verwendet werden: Stickstoffdioxid als Quadrat, Ammoniak als Kreis und Schwefeldioxid als Raute. Kalibrierkurven mit durchgehender Verbindungslinie zwischen den einzelnen Punkten beziehen sich auf eine Expositionszeit von fünf Minuten. Einzelne Punkte beziehungsweise Punkte ohne durchgängige Verbindungslinie repräsentieren dagegen Werte für eine relative Widerstandsänderung nach einer einstündigen Exposition mit Analytgas. Die Punkte der Kalibrier- und Temperaturkurven sind der Mittelwert für $\Delta R/R_0$ aus allen durchgeführten Messungen für das entsprechende Analytgas. Durch die unvollständige Rückführung des Widerstands bei Messungen mit mehreren Intervallen liegen die tatsächlichen Werte von $\Delta R/R_0$ für die Anteile an Analytgas, die auf das erste Intervall folgen, zwischen den beiden Extremen $[\Delta R/R_0]_{\min}$ und $[\Delta R/R_0]_{\max}$. Die bereits an das Sensormaterial adsorbierten Analytgas-moleküle zu Beginn des neuen Intervalls verfälschen dabei die eigentlichen Werte von $\Delta R/R_0$ geringfügig. Messungen mit einem einzelnen Intervall an Analytgas bei einer Expositionszeit von einer Stunde ermöglichen jedoch auch die Bestimmung der tatsächlichen Werte für $\Delta R/R_0$ nach einer Exposition von fünf Minuten. Aufgrund der guten Übereinstimmung werden neben diesen Werten auch der Mittelwert aus $[\Delta R/R_0]_{\min}$ und $[\Delta R/R_0]_{\max}$ zur Berechnung der Punkte in den Kalibrier- und Temperaturkurven verwendet. Die Fehler-

balken in den Abbildungen beziehen sich dabei nicht auf die Standardabweichung, sondern auf den größten Wert für $[\Delta R/R_0]_{max}$ beziehungsweise den kleinsten Wert für $[\Delta R/R_0]_{min}$ aus allen durchgeführten Messungen. So liegt die relative Widerstandsänderung für den jeweiligen Anteil an Analytgas zu 100 % im eingegrenzten Fehlerbereich.

Die Temperaturkurven (Abbildung III.9d) entstehen aus der Auftragung der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ gegen die Temperatur T . Der Anteil an Analytgas ist dabei konstant und liegt beim jeweiligen Maximum des untersuchten Analytgases: 100 ppm für NO_2 und SO_2 , 50 ppm für NH_3 . Die Auftragung erfolgt sowohl für eine Expositionszeit von 5 min als auch für eine Dauer von 1 h. Die einzelnen Punkte der Kurven entsprechen der Farb- beziehungsweise Symbolcodierung und werden durch unterbrochene Verbindungslinien verknüpft. Zusätzlich existieren Darstellungsvarianten für den Verlauf von $\Delta R/R_0$ über mehrere identische Intervalle mit konstantem Anteil an Analytgas und Abbildungen mit normierter Widerstandsänderung (aufgrund der seltenen Verwendung nicht in Abbildung III.9 wiedergegeben). Erstere sollen den Einfluss einer unvollständigen Regeneration des Chemoresistors auf die Veränderung der sensorischen Rückmeldung verdeutlichen. Bei den normierten Verläufen wird die maximale Widerstandsänderung auf 100 % gesetzt, wodurch die prozentuale Rückführung des Widerstands im Inertgas direkt ersichtlich wird. In beiden Abbildungsvarianten gelten die gleichen Codierungen für die Messtemperatur und die Art des verwendeten Analytgases.

III.4.3 Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen

Der Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen bildet die Grundlage für die verschiedenen funktionalisierten Varianten in den späteren Abschnitten. Die folgende Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften ist abhängig von der Temperatur des Chemoresistors und dem Druck innerhalb der Sensoranlage in mehrere Unterpunkte gegliedert. Diesen schließt sich eine Untersuchung des Adsorptionsmodells mit dem Analytgas Ammoniak an.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (30 °C)

Die dynamische Sensorrückmeldung von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen bei einer Temperatur von 30 °C und einer Exposition mit Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid ist in Abbildung III.11 dargestellt. Die zugehörigen Kalibrierkurven für eine Expositionszeit von fünf Minuten sind ebenfalls aufgetragen. Die zwei je Analytgas dargestellten Verläufe für die dynamische Sensorrückmeldung sind das Ergebnis unabhängiger Messungen mit individuell präparierten Chemoresistoren. Das weitgehend übereinstimmende Verhalten der resistiven Gassensoren für Messungen unter identischen Parametern bestätigt die Reproduzierbarkeit der sensorisch aktiven Schichtstruktur aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen. Die Chemoresistoren weisen zudem eine erwartete *p*-Typ Charakteristik auf.^[520] Bei Exposition mit Stickstoffdioxid, ein in der Literatur häufig eingesetzter Elektronenakzeptor, sinkt der elektrische Widerstand, wodurch die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ im negativen Bereich liegt. Ein vergleichbarer Verlauf wird bei Exposition mit Schwefeldioxid beobachtet, jedoch fällt die Rückmeldung aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen mit Graphen weitaus geringer aus und liegt nur bei durchschnittlich 30 % der Werte von Stickstoffdioxid.^[457,502] Die Exposition mit dem Elektronendonator Ammoniak resultiert dagegen in einem Anstieg des Widerstands, weshalb die relative Widerstandsänderung positive Werte annimmt.

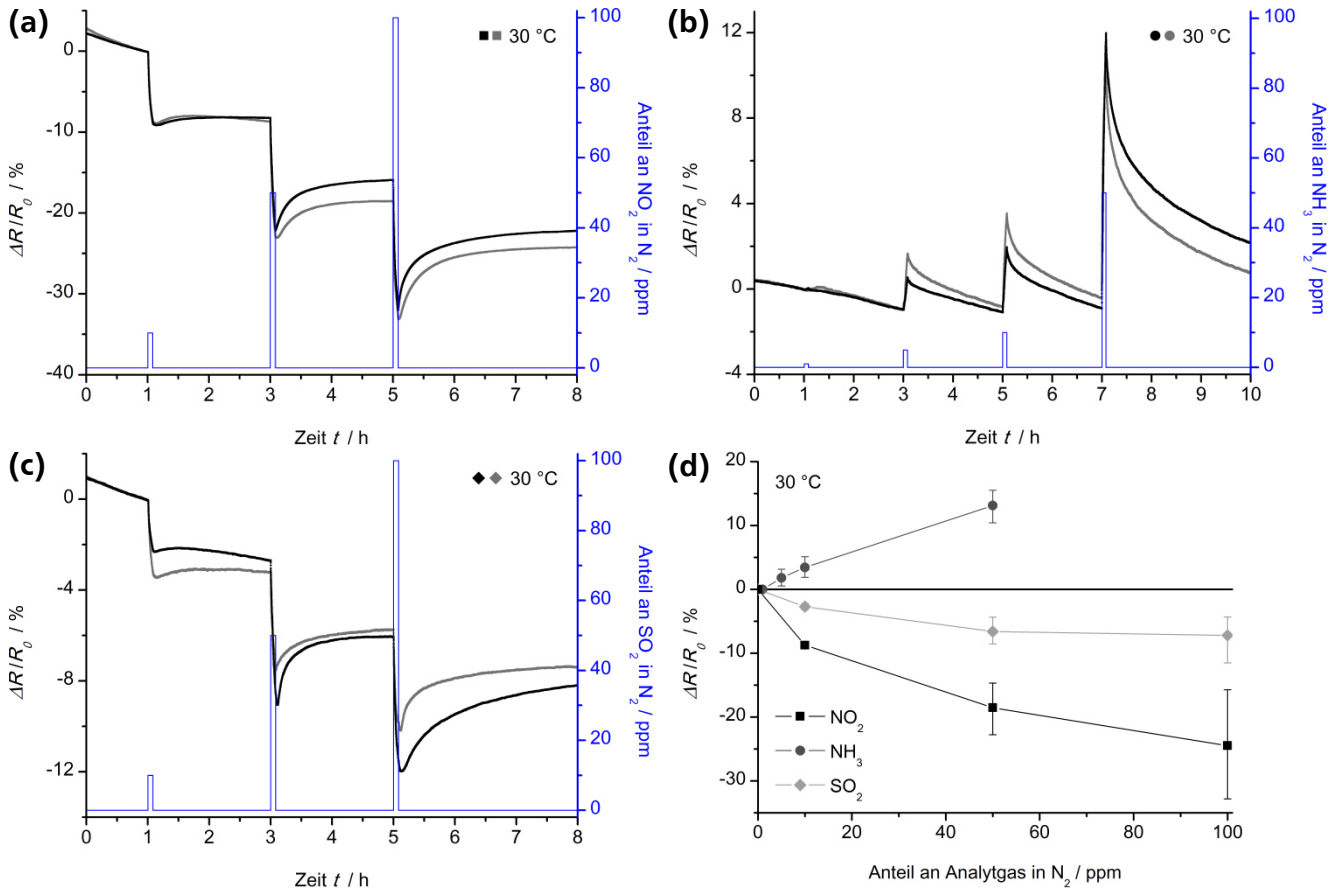


Abbildung III.11 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen in N_2 . Die Temperatur des Chemoresistors beträgt 30 °C und die Expositionszeit liegt bei 5 min je Intervall. Die zwei Verläufe in (a) – (c) repräsentieren unabhängige Messungen mit individuellen Chemoresistoren. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50 und 100 ppm NO_2 , (b) 1, 5, 10 und 50 ppm NH_3 , (c) 10, 50 und 100 ppm SO_2 . (d) Kalibrierkurven für die Analytgas NO_2 , NH_3 und SO_2 bei einer Expositionszeit von 5 min.

Die langsame und zum Teil unvollständige Regeneration des Sensormaterials bei einer Temperatur von 30 °C ist ein typisches Problem für Chemoresistoren aus Graphen. An den resistiven Gassensoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen wird dies speziell bei der Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid deutlich. Durch die unvollständige Rückführung stellt sich ein konstanter elektrischer Widerstand ungleich des anfänglichen Grundwiderstands R_0 ein. Für das Analytgas Ammoniak verläuft die Regeneration zwar ebenfalls langsam, aber der Widerstand fällt kontinuierlich in Richtung des Grundwiderstands ab. Eine stärkere Adsorption an der Defektstruktur, wie im Fall von Stickstoffdioxid, ist zwar vorteilhaft in Hinsicht auf eine hohe sensorische Rückmeldung, jedoch resultiert die größere Adsorptionsenergie auch in einer schlechteren Desorption unter milden Bedingungen.^[457] Da sich bei keinem der Intervalle mit einer Expositionszeit von fünf Minuten ein konstanter Wert für die sensorische Rückmeldung einstellt, wurden zusätzliche Messungen mit Intervallen von einer Stunde durchgeführt. In Abbildung III.12 sind die entsprechenden Verläufe mit maximalem Anteil an Analytgas bei einer Temperatur von 30 °C dargestellt. Zusätzlich werden die erhaltenen Werte für eine Expositionszeit von 1 h in die Kalibrierkurven mit aufgenommen. Jedoch stellt sich auch nach einer einstündigen Exposition kein konstanter Wert für die sensorische Rückmeldung ein. Eine rapide Veränderung des elektrischen Widerstands innerhalb der ersten Sekunden einer Exposition geht anschließend in einen verlangsamen, aber fortlaufenden Anstieg über.

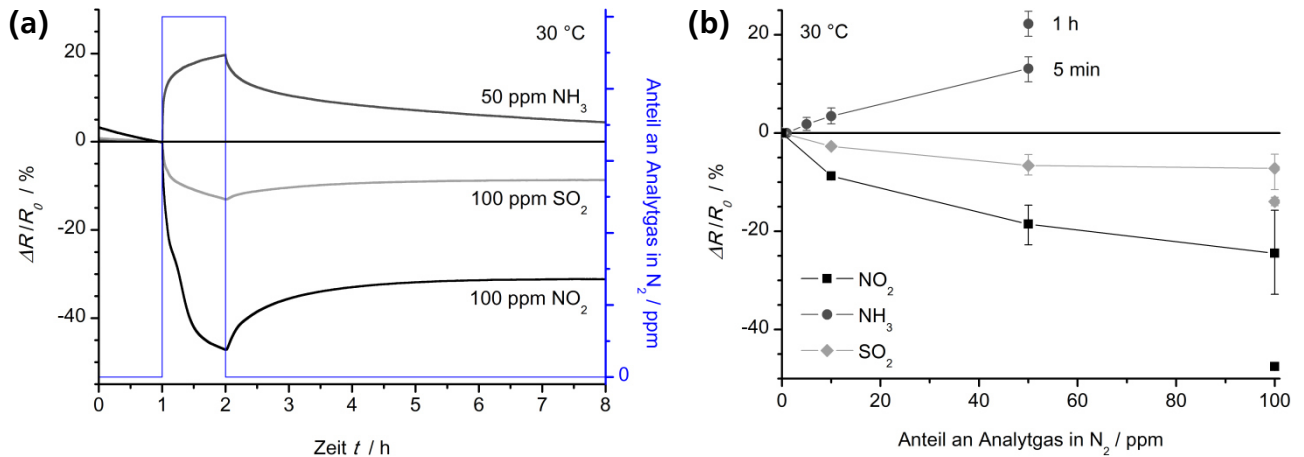


Abbildung III.12 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 °C / Expositionszeit: 1 h). (a) Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 (separate Messungen). (b) Kalibrierkurven für die Analytgase NO_2 , NH_3 und SO_2 bei einer Expositionszeit von 5 min mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Der Wechsel in der sensorischen Rückmeldung ist auf energetisch unterschiedliche Adsorptionsstellen zurückzuführen, an welche die Analytmoleküle im Verlauf der Exposition binden. Während der ersten Phase dominiert die energetisch begünstigte Adsorption an Kanten und Fehlstellen der Bruchstücke. Anschließend erfolgt in einer zweiten Phase die verstärkte Adsorption an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff in den Flächen. Zwar verändert sich der Widerstand in dieser zweiten Phase nur geringfügig, aufgrund der großen Anzahl potentieller Adsorptionsstellen auf den Flächen der Bruchstücke aber kontinuierlich weiter. Das postulierte Modell ist in Abbildung III.13 schematisch dargestellt.

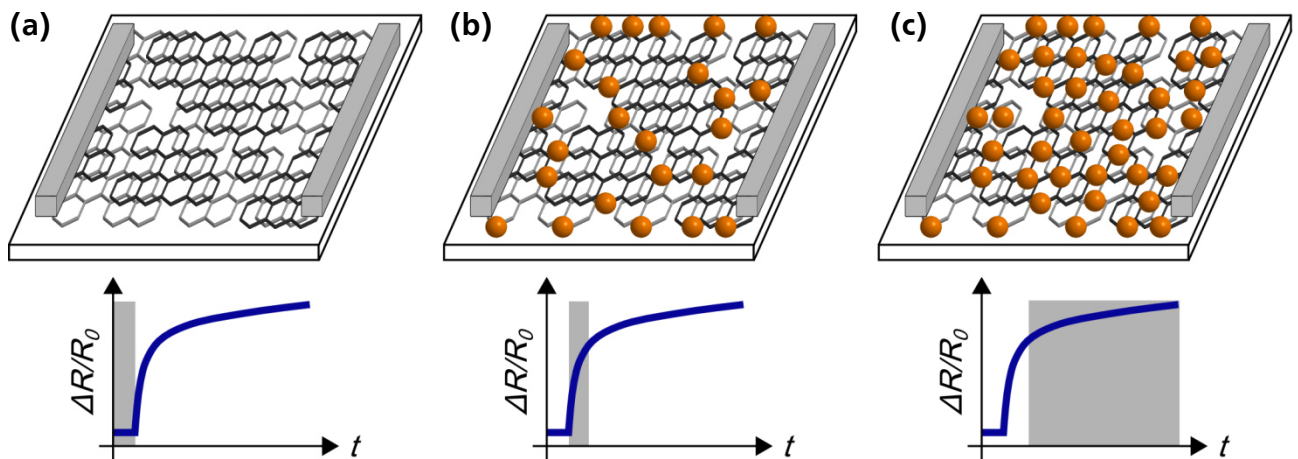


Abbildung III.13 Postuliertes Modell für die Adsorption von Analytgas an der sensorisch aktiven Schichtstruktur aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen. (a) Chemoresistor in Inertgas, welches für eine bessere Übersicht nicht dargestellt ist. (b) In der ersten Phase der Exposition adsorbieren die Analytgas-moleküle an Fehlstellen und Kanten der Defektstruktur, woraus eine schnelle Veränderung der sensorischen Rückmeldung resultiert. (c) In der zweiten Phase dominiert dagegen die Adsorption an den Flächen der Bruchstücke. Die Widerstandsänderung ist zwar geringer, aufgrund der großen Anzahl an Adsorptionsstellen verändert sich $\Delta R/R_0$ aber mit zunehmender Dauer der Exposition kontinuierlich weiter.

Das theoretische Maximum adsorbierter Moleküle am Sensormaterial, das aus einem chemischen Gleichgewicht zwischen adsorbierenden und desorbierenden Analytgas-molekülen resultiert, stellt sich für die betrachteten Anteile und Expositionszeiten nicht ein. Durch den konstanten Anstieg ist die relative Widerstandsänderung für eine einstündige Exposition im Vergleich zu einem Intervall von fünf

Minuten erwartungsgemäß größer. Speziell für das Analytgas Schwefeldioxid ist die Differenz der Werte jedoch sehr gering, was auf eine minimale Menge zusätzlich adsorbierter Moleküle und damit auf eine Annäherung an das chemische Gleichgewicht schließen lässt. Die unvollständige Regeneration des Sensormaterials nach der Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid wird auch für die längeren Intervalle über eine Stunde nachgewiesen. Bei der Exposition mit Ammoniak kann dagegen analog zu einer Expositionszeit von fünf Minuten ein langsamer, aber konstanter Abfall des Widerstands beobachtet werden. Der Einfluss dieser nicht vollständig ablaufenden Regeneration der Schichtstruktur auf folgende Intervalle mit Analytgas wird in Abbildung III.14 untersucht. Neben der dynamischen Sensorrückmeldung sind die Werte der relativen Widerstandsänderung in den vier identischen Intervallen gegenübergestellt. Während bei einer Exposition mit Ammoniak eine über alle Intervalle hinweg einheitliche Rückmeldung erhalten wird, liegt ein konstanter Anstieg der Widerstandsänderung bei Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid vor. Die unvollständige Rückführung und damit der Anstieg resultieren aus der stärkeren Adsorption von NO_2 und SO_2 speziell an den Defektstellen des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens. Die Wechselwirkungen zwischen dem Sensormaterial und dem Analytgas Ammoniak fallen dagegen geringer aus.^[457,502]

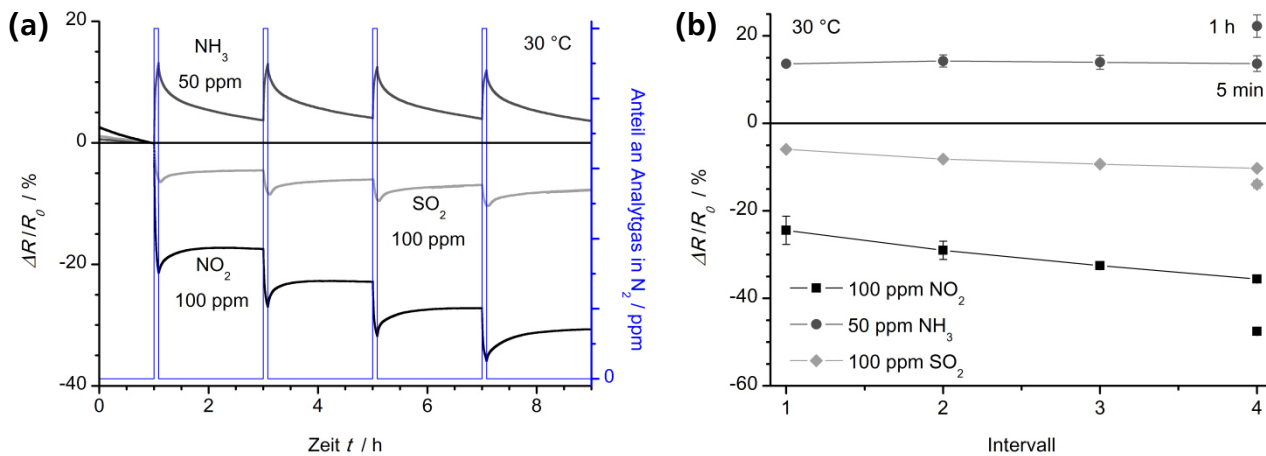


Abbildung III.14 Dynamische Sensorrückmeldung und Intervallverlauf des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 °C / Expositionszeit: 5 min). (a) Dynamische Sensorrückmeldung für vier Intervalle mit einem konstanten Anteil von 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 (separate Messungen). (b) Intervallverlauf für die Analytgas NO_2 , NH_3 und SO_2 mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Neben der Bestrahlung mit UV-Licht ist die Erhöhung der Temperatur des Chemoresistors eine in der Literatur häufig eingesetzte Methode zur Verbesserung der Regeneration.^[447,450,496,497] Daher wird die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften auch bei Temperaturen im Bereich von 100 – 200 °C durchgeführt.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (30 – 200 °C)

Die dynamische Sensorrückmeldung von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen bei einer Exposition mit Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid im Temperaturbereich von 30 – 200 °C ist in Abbildung III.15 dargestellt. Die Erhöhung der Temperatur resultiert erwartungsgemäß in einer verbesserten Regeneration des Sensormaterials, jedoch sinkt gleichzeitig das Ausmaß der sensorischen Rückmeldung im Vergleich zu Messungen bei einer Temperatur von 30 °C. Die steigende Messtemperatur begünstigt die Desorption des Analytgases von der sensorisch aktiven Schichtstruktur. Die einzige

Ausnahme bildet das Intervall mit 10 ppm Stickstoffdioxid, für welches die relative Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 200 °C die Werte im Bereich von 30 – 150 °C übersteigt. Der Grund hierfür ist das deutlich verbesserte Ansprechverhalten des Chemoresistors, das in einer schnelleren Veränderung des elektrischen Widerstands innerhalb der ersten Minuten des Intervalls resultiert (Abbildung III.15b). Zwar ist die relative Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 200 °C und bei einer Exposition mit 10 ppm NO₂ nach fünf Minuten größer, jedoch fällt der elektrische Widerstand bei einer Temperatur von 30 °C kontinuierlich weiter ab. Für Intervalle mit längeren Expositionszeiten beziehungsweise mit höheren Anteilen an Analytgas ist das Ausmaß der Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 30 °C deshalb deutlich größer.

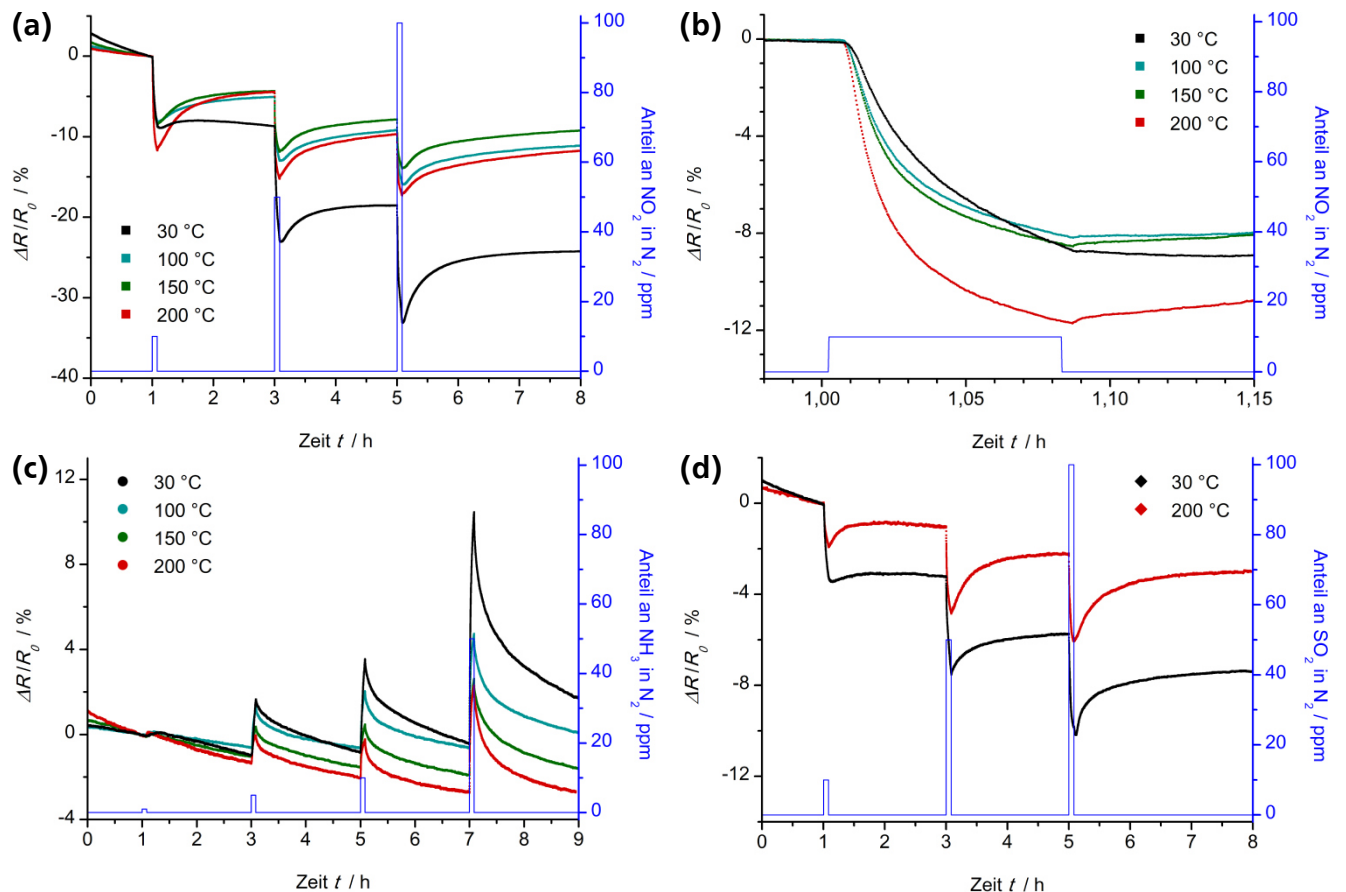


Abbildung III.15 Dynamische Sensorrückmeldung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N₂ / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50 und 100 ppm NO₂, (c) 1, 5, 10 und 50 ppm NH₃, (d) 10, 50 und 100 ppm SO₂. In (b) ist ein vergrößerter Ausschnitt des Intervalls mit einem Anteil von 10 ppm NO₂ dargestellt.

Im Folgenden sind die Kalibrierkurven in Abhängigkeit von der Temperatur des Chemoresistors sowie die Temperaturkurven für eine Expositionszeit von fünf Minuten dargestellt (Abbildung III.16). Die Kalibrierkurven bestätigen die geringere Widerstandsänderung für höhere Messtemperaturen (einzige Ausnahme bildet das Intervall mit 10 ppm Stickstoffdioxid). Gleichzeitig wird die verbesserte Regeneration der sensorisch aktiven Schichtstruktur an den kleineren Fehlerbalken der Kurven, aufgrund der geringeren Diskrepanz zwischen dem Minimalwert $[\Delta R/R_0]_{\min}$ und dem Maximalwert $[\Delta R/R_0]_{\max}$, deutlich. Der Verlauf der Temperaturkurven bestätigt ebenfalls die geringere Rückmeldung mit steigender Temperatur, wobei für das Analytgas Stickstoffdioxid ein leichter Anstieg von 150 °C zu 200 °C

sichtbar wird. Die Rückmeldung für einen Anteil von 100 ppm NO₂ ist bei einer Temperatur von 200 °C demnach größer als im Bereich von 100 – 150 °C.

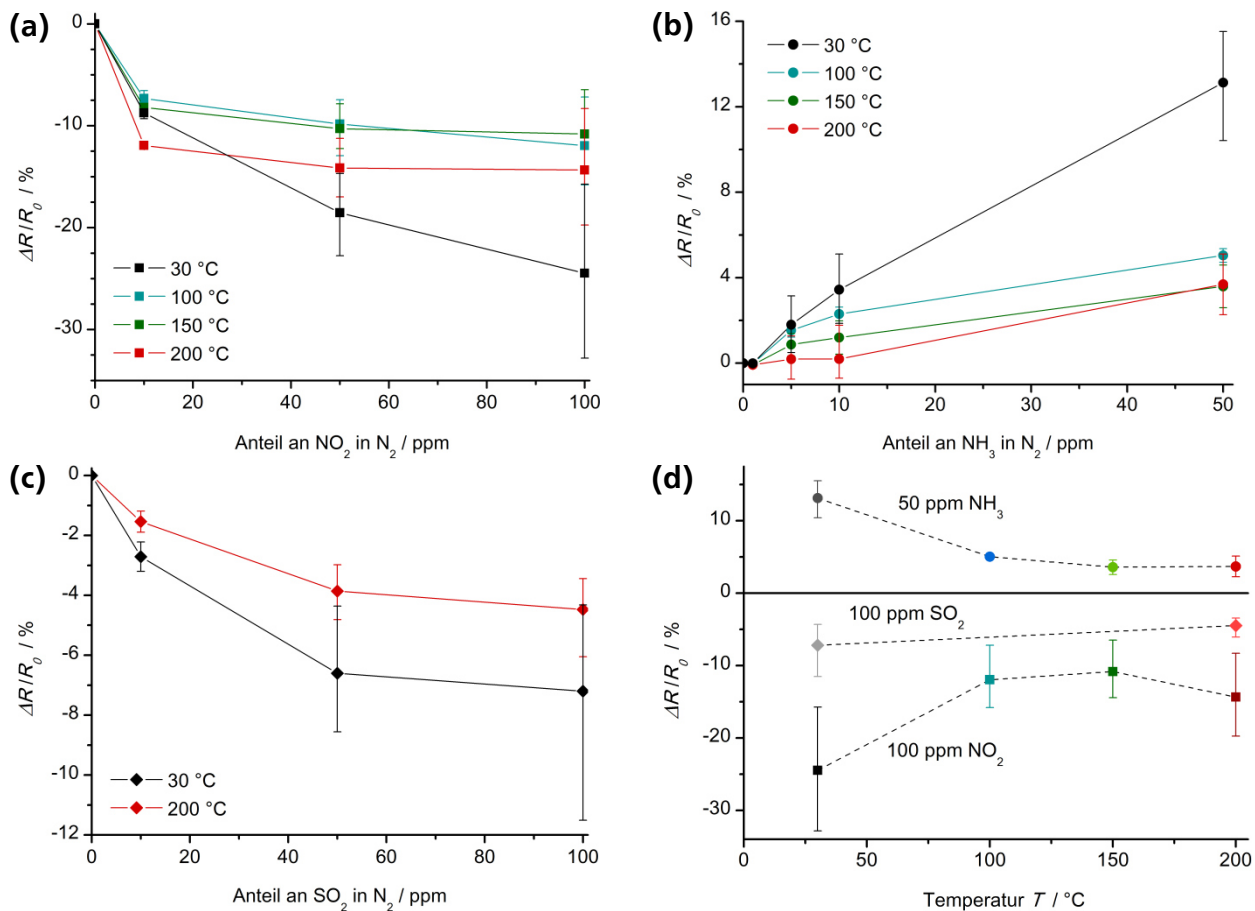


Abbildung III.16 Kalibrier- und Temperaturkurven des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N₂ / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Kalibrierkurven für (a) NO₂ im Bereich von 10 – 100 ppm, (b) NH₃ im Bereich von 1 – 50 ppm, (c) SO₂ im Bereich von 10 – 100 ppm. (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO₂, 50 ppm NH₃ und 100 ppm SO₂.

In Abbildung III.17 ist die Rückmeldung des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens bei einer einstündigen Exposition mit NO₂, NH₃ und SO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur des Chemoresistors dargestellt. Die Verläufe bestätigen die Ergebnisse der vorherigen Messungen mit Intervallen von je fünf Minuten. Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in einer geringeren sensorischen Rückmeldung im Vergleich zur relativen Widerstandsänderung bei einer Messtemperatur von 30 °C. Für Stickstoffdioxid ist die Rückmeldung bei einer Temperatur von 200 °C jedoch leicht verbessert gegenüber dem Verlauf bei einer Temperatur von 100 °C. Die zugehörige Temperaturkurve für eine einstündige Exposition mit NO₂ zeigt dadurch, in Übereinstimmung zur Temperaturkurve für eine Intervalldauer von nur fünf Minuten, einen leichten Anstieg im Bereich von 100 °C zu 200 °C. In Messungen mit dem Analytgas Ammoniak bei einer Temperatur von 200 °C stellt sich darüber hinaus ein Maximum in der relativen Widerstandsänderung von $\Delta R/R_0 = 6 \pm 1$ % ein. Zusammenfassend bestätigt die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen eine verbesserte Regeneration der Schichtstruktur, jedoch wird für die Analytgase Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid im betrachteten Zeitfenster noch keine vollständige Rückführung auf den anfänglichen Grundwiderstand erreicht. Hierzu sind noch höhere Temperaturen im Bereich zwischen 250 – 300 °C notwendig.

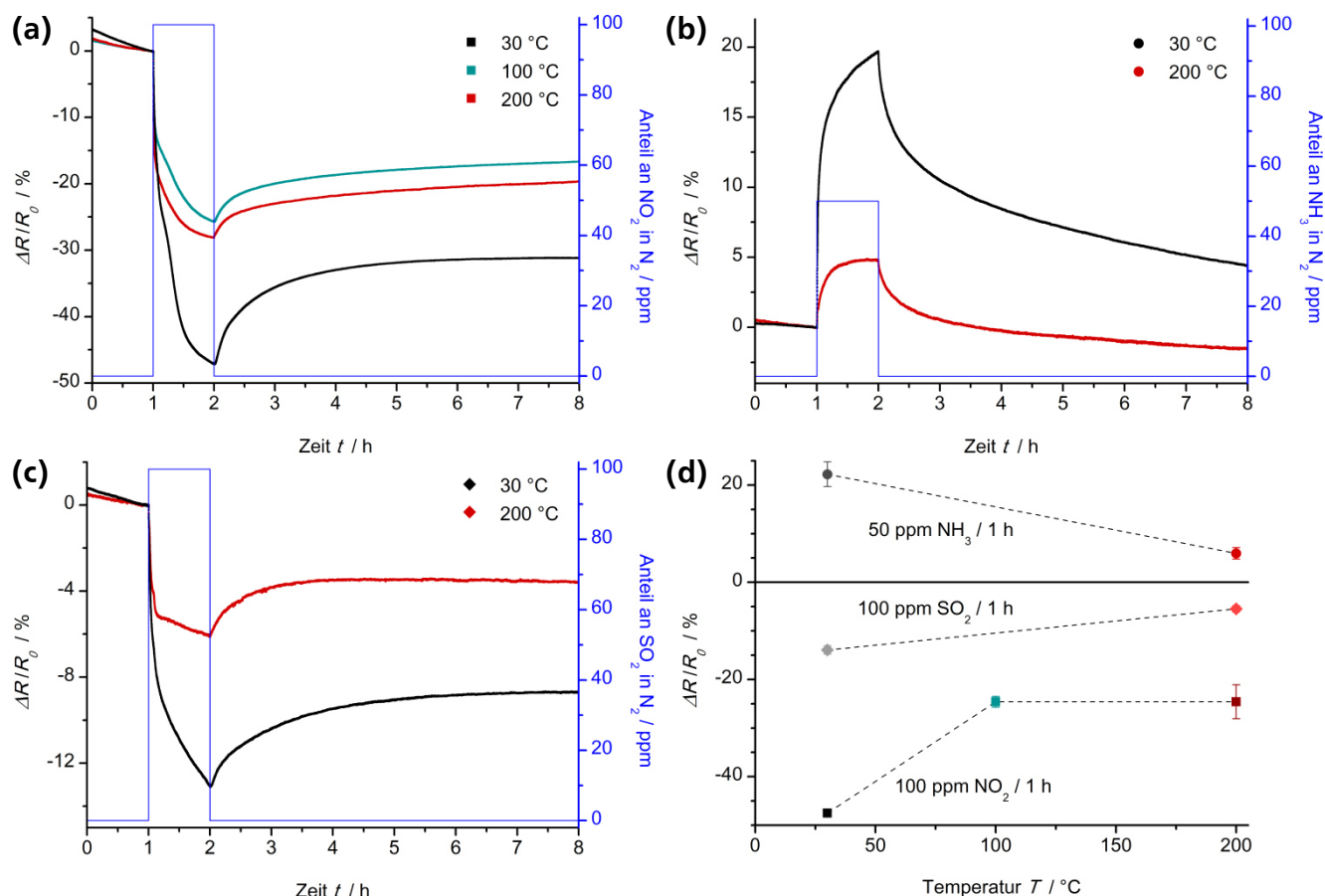


Abbildung III.17 Dynamische Sensorrückmeldung und Temperaturkurven des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO_2 , (b) 50 ppm NH_3 , (c) 100 ppm SO_2 . (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 .

Neben einer Verwendung von UV-Licht kann auch eine Reduzierung des Drucks in der Gassensoranlage eine Desorption der Analytgas-moleküle von der Schichtstruktur aus defektbehaftetem q-Graphen begünstigen.^[447,450,496,497] Im folgenden Abschnitt wird deswegen der Einfluss einer Druckreduzierung auf die sensorische Rückmeldung und das Regenerationsverhalten des resistiven Gassensors untersucht.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (100 – 1013 mbar)

Für eine Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen unter reduziertem Druck (p) wird dieser innerhalb der Gassensoranlage auf 100 mbar gesenkt. Der Gasfluss gleicht dabei den Messungen unter Atmosphärendruck. Die resultierenden Veränderungen in der sensorischen Rückmeldung und dem Regenerationsverhalten des Chemoresistors sind in Abbildung III.18 für Messungen mit Stickstoffdioxid bei einer Temperatur von 30 °C dargestellt. Neben der dynamischen Sensorrückmeldung ist auch ein normierter Widerstandsverlauf (R_{Norm}) abgebildet, in dem das jeweilige Maximum der relativen Widerstandsänderung auf 100 % und der Grundwiderstand auf 0 % gesetzt wird. So lässt sich die prozentuale Regeneration des Sensormaterials unabhängig vom Ausmaß der absoluten Veränderung des elektrischen Widerstands direkt im Graph ablesen.

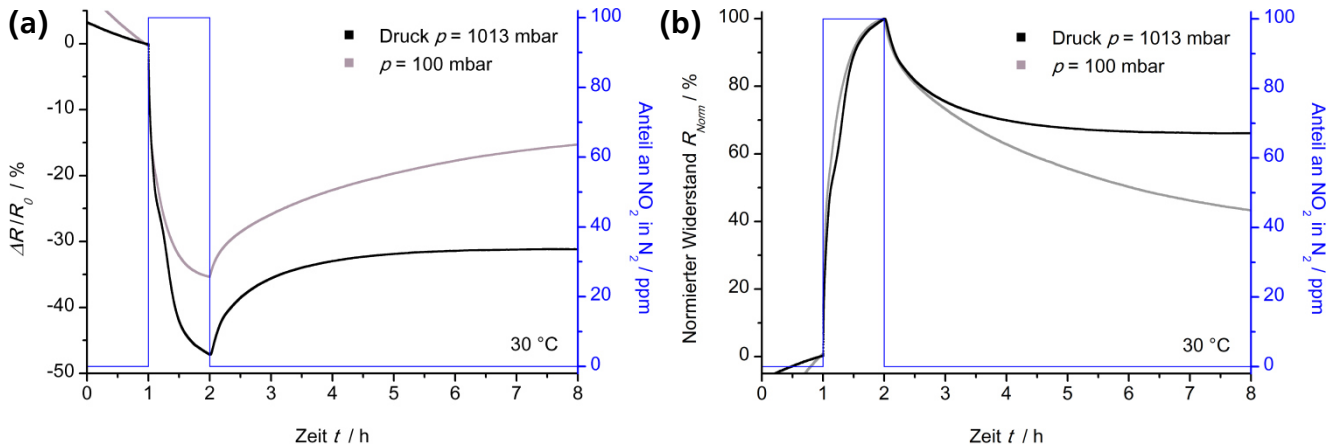


Abbildung III.18 Dynamische Sensorrückmeldung und normierter Widerstandsverlauf des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 °C / Expositionszeit: 1 h / 100 – 1013 mbar). (a) Dynamische Sensorrückmeldung und (b) normierter Widerstandsverlauf bei Exposition mit 100 ppm NO_2 unter Atmosphärendruck und unter reduziertem Druck. Für den normierten Widerstandsverlauf wird der Grundwiderstand R_0 auf 0 % und das Maximum der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ auf 100 % gesetzt.

Die Gegenüberstellung der Messungen in Abhängigkeit vom Druck in der Gassensoranlage verdeutlicht die geringere relative Widerstandsänderung bei einem Druck von 100 mbar unter ansonsten identischen Parametern. Gleichzeitig verbessert sich jedoch auch die Rückführung des elektrischen Widerstands auf den Grundwiderstand, was speziell in den normierten Verläufen deutlich wird. Während sich der normierte Widerstand nach einer einstündigen Exposition mit 100 ppm Stickstoffdioxid unter Atmosphärendruck auf einen konstanten Wert von ~ 70 % einstellt, fällt der Wert bei einem Druck von 100 mbar auf 40 % und kontinuierlich weiter. Eine komplette Regeneration der sensorisch aktiven Schichtstruktur wird aber innerhalb der untersuchten Zeitspanne von sechs Stunden nicht erreicht. Eine zusätzliche Erhöhung der Temperatur verbessert das Regenerationsverhalten unter reduziertem Druck noch weiter (Abbildung III.19). So fällt der normierte Widerstand bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck in der Sensoranlage von 100 mbar im gleichen Zeitraum auf einen Wert von unter 25 %.

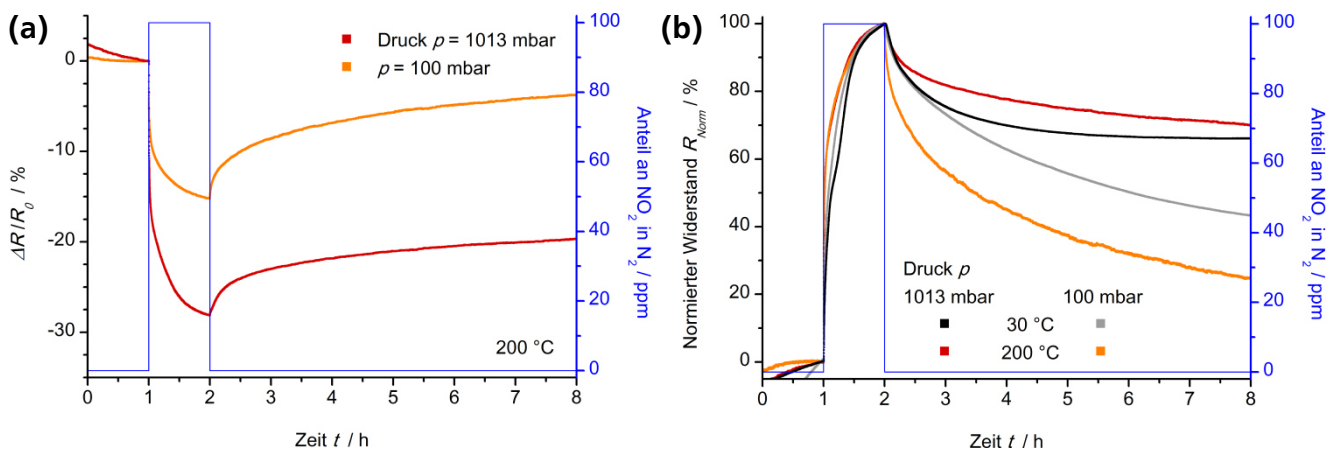


Abbildung III.19 Dynamische Sensorrückmeldung und normierter Widerstandsverlauf des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h / 100 – 1013 mbar). (a) Dynamische Sensorrückmeldung und (b) normierter Widerstandsverlauf bei Exposition mit 100 ppm NO_2 unter Atmosphärendruck und unter reduziertem Druck.

Die Reduzierung des Atmosphärendrucks ist hinsichtlich einer kommerziellen, alltäglichen Applikation der Sensoren weniger praktikabel, jedoch wird sie beispielsweise in der vorliegenden Arbeit für die Desorption von Analytgasmolekülen vor dem Beginn einer neuen Messung genutzt. Im letzten Abschnitt zur Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen erfolgt eine detailliertere Analyse des postulierten Adsorptionsmodells mit dem Analytgas Ammoniak.

Adsorptionsmodell zur qualitativen Interpretation der sensorischen Eigenschaften

Die detailliertere Untersuchung der sensorischen Rückmeldung von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen wurde mit dem Analytgas Ammoniak aufgrund der Zugänglichkeit niedrigster Anteile an der Grenze von *parts per million* zu *parts per billion* durchgeführt. Zudem haben die vorausgegangenen Analysen die Einstellung eines konstanten Maximalwerts für die relative Widerstandsänderung unter bestimmten Parametern bewiesen. In Abbildung III.20 ist die sensorische Rückmeldung für eine einstündige Exposition mit steigenden Anteilen an Ammoniak bei Temperaturen von 30 °C und 200 °C dargestellt. Auch sind die zugehörigen Kalibrierkurven aufgetragen.

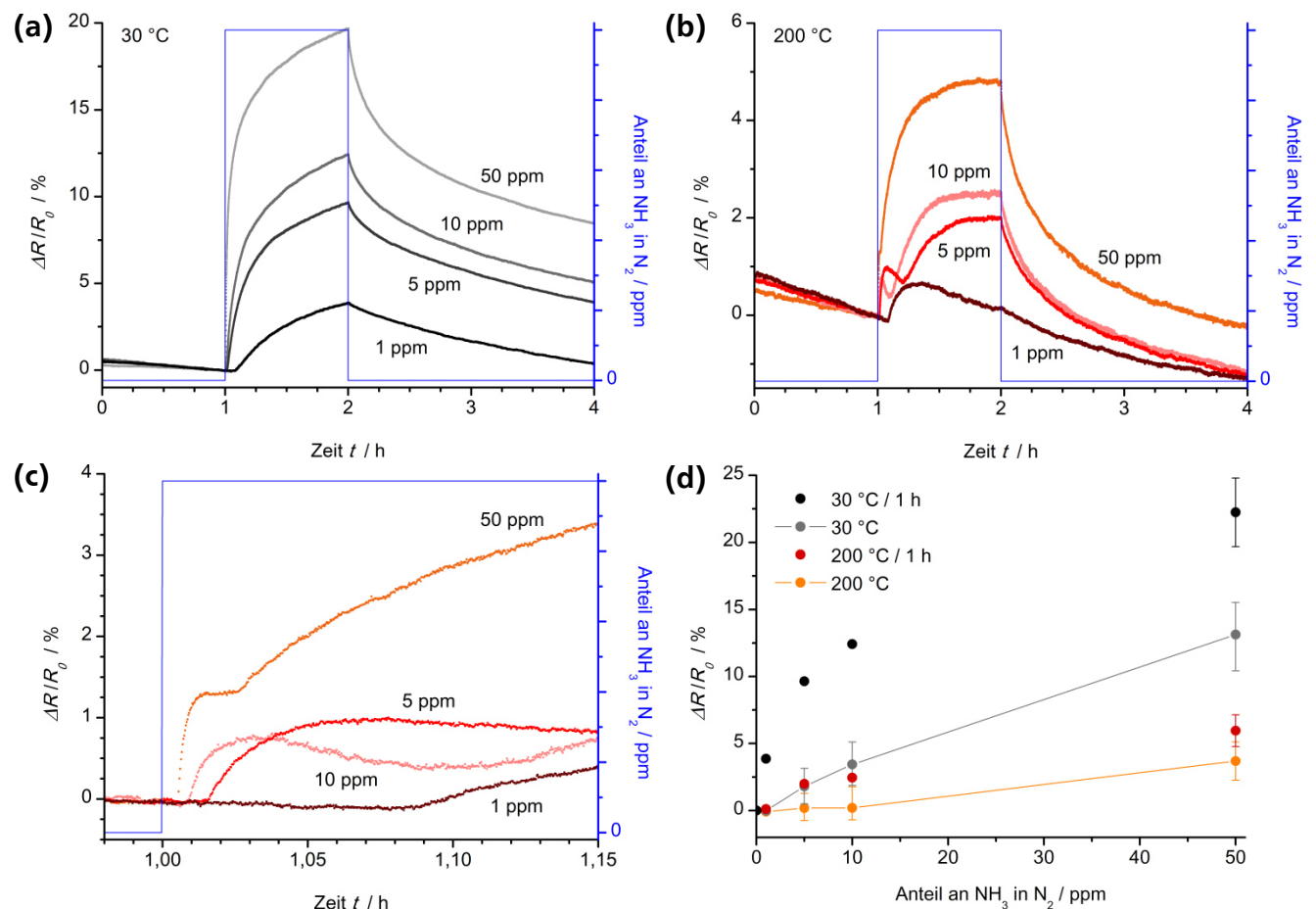


Abbildung III.20 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit 1 – 50 ppm NH_3 und einer Temperatur von (a) 30 °C, (b) 200 °C. (c) Vergrößerter Ausschnitt vom Beginn des Intervalls bei einer Temperatur von 200 °C. (d) Kalibrierkurven für das Analytgas NH_3 im Temperaturbereich von 30 – 200 °C bei einer Expositionszeit von 1 h. Zusätzlich sind Vergleichswerte für eine Expositionszeit von 5 min angegeben.

Die Messungen bei einer Temperatur von 30 °C zeigen für identische Zeitintervalle eine erwartete Zunahme der relativen Widerstandsänderung mit steigendem Anteil an Analytgas. Ein Maximum durch die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes zwischen Adsorptions- und Desorptionsprozessen wird innerhalb einer Stunde nicht erreicht. Bei einer Messtemperatur von 200 °C wird ebenfalls eine höhere sensorische Rückmeldung mit steigendem Anteil an NH₃ nachgewiesen, jedoch liegt im Gegensatz zu den Messungen bei einer Temperatur von 30 °C kein konstanter Anstieg des elektrischen Widerstands vor. Ein mehrstufiger Prozess mit zwischenzeitlichen Plateaus, in Anlehnung an die zuvor beschriebenen Phasen der Adsorption, wird deutlich. Speziell für den Verlauf bei Exposition mit 50 ppm Ammoniak ist der Übergang von einer rapiden Veränderung des elektrischen Widerstands während der ersten Sekunden der Exposition in einen verlangsamten, aber fortlaufenden Anstieg sichtbar (Abbildung III.20c). Eine bevorzugte Adsorption an den Defektstellen zu Beginn der Exposition, gefolgt von einer dominierenden Adsorption an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff in den Flächen der Bruchstücke während der zweiten Phase, würde diesen Verlauf erklären. Das zwischen den beiden Phasen stationäre Plateau mit einer konstanten sensorischen Rückmeldung verlängert sich bei sinkendem Anteil an Analytgas. Für die Messung mit einem Anteil von 1 ppm Ammoniak unter ansonsten identischen Parametern wird der Übergang zwischen den Phasen innerhalb der einstündigen Exposition nicht nachgewiesen.

Das beschriebene zweistufige Adsorptionsmodell stellt ein stark vereinfachtes Konzept zur Deutung der experimentellen Daten dar. Von der Temperatur abhängige, je Analytgas spezifische Mechanismen, energetisch unterschiedliche Defektstrukturen und fließende Übergänge zwischen den einzelnen Phasen sind nur einige Beispiele für die Komplexität des Prozesses. Genauere Aussagen wären über eine Kombination parallel zur sensorischen Charakterisierung verlaufender Analysenmethoden möglich, welche aber gleichzeitig die Adsorption an die sensorisch aktive Struktur nicht beeinflussen dürfen. Eine genaue Untersuchung derartig hochkomplexer Abläufe bei der Adsorption von Gasen bildet nicht nur auf dem Gebiet der Sensorik eine aktuelle Problemstellung.^[533,534]

Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen bestätigt verglichen mit Daten aus der Literatur^[455,456,498,517,518] den hohen Defektgrad in der hergestellten Schichtstruktur. In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss zusätzlicher Funktionalisierungen über die erarbeiteten Methoden aus *Kapitel II* auf die Sensitivität und Selektivität des resistiven Gassensors untersucht.

III.4.4 Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen funktionalisiert im Kohlenstoffdioxidplasma

Die Funktionalisierung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma erfolgt nach der in *Kapitel II.4.1* erarbeiteten Methode. Die Dauer der Behandlung im *rf*-Plasma wird auf das Minimum von einer Sekunde beschränkt, um einen Verlust der Leitfähigkeit durch einen zu hohen Funktionalisierungsgrad beziehungsweise durch das Ätzen des quasi-Graphens zu verhindern. Nach einer Charakterisierung der funktionalisierten Chemoresistoren mittels Mikro-Ramanspektroskopie werden die sensorischen Eigenschaften analog zum vorherigen Abschnitt analysiert. Hierbei erfolgt eine direkte Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der unbehandelten Schichtstruktur aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen (DZG).

Charakterisierung des funktionalisierten Chemoresistors

Der Nachweis der Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma erfolgt über die Methode der Ramanspektroskopie direkt auf dem Sensorsubstrat. In Abbildung III.21 ist das repräsentative Spektrum eines Chemoresistors dargestellt, der für eine Sekunde im *rf*-Plasma behandelt wurde. Zusätzlich ist ein Vergleich mit funktionalisiertem quasi-Graphen aus Kapitel II.4.1 und dem unbehandelten Chemoresistor aus DZG gegeben.

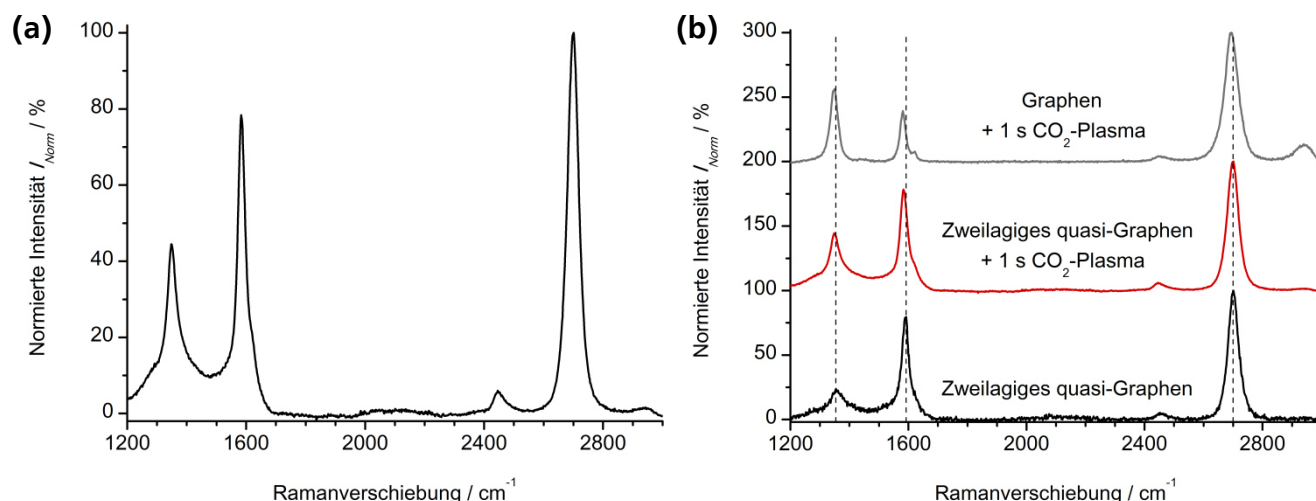


Abbildung III.21 Charakterisierung des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen. Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. (a) Repräsentatives Ramanspektrum des funktionalisierten Chemoresistors. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von unbehandeltem DZG sowie im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisiertem DZG beziehungsweise Graphen. Das Spektrum von Graphen bezieht sich auf die Funktionalisierung aus Kapitel II.4.1 an vorwiegend einlagigem q-Graphen auf SiO₂/Si.

In Übereinstimmung mit dem Verlauf der Funktionalisierung aus Kapitel II.4.1 steigt die Intensität der D-Bande, welche den Anteil an *sp*³-hybridisiertem Kohlenstoff repräsentiert, durch die Behandlung im *rf*-Plasma an. Beim direkten Vergleich mit vorwiegend einlagigem q-Graphen, das nach einem einzelnen Transferschritt erhalten wurde, fällt jedoch der Anstieg der Intensität und damit der Funktionalisierungsgrad auf den Chemoresistoren geringer aus. In der Gegenüberstellung in Tabelle III.2 wird dies anhand der Zunahme des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G deutlich, welches zwar verglichen mit dem unbehandelten DZG ansteigt, aber nicht die Werte für eine Funktionalisierung von q-Graphen aus Kapitel II.4.1 erreicht.

Tabelle III.2 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Funktionalisierung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma (Anregungswellenlänge: 514 nm). Vergleichend sind die Daten für das unbehandelte DZG und für funktionalisiertes Graphen / q-Graphen aus Kapitel II.4.1 aufgeführt, das nach einem einzelnen Transferschritt erhalten wurde.

Analysierte Struktur	Position / cm ⁻¹			Intensitätsverhältnis	
	D-Bande	G-Bande	G'-Bande	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen	1348 +/- 1	1587 +/- 4	2700 +/- 3	0,2 +/- 0,1	1,1 +/- 0,3
+ 1 s CO ₂ -Plasma	1350 +/- 3	1583 +/- 2	2703 +/- 2	0,6 +/- 0,1	0,9 +/- 0,4
quasi-Graphen + 1 s CO ₂ -Plasma	1349 +/- 1	1585 +/- 3	2697 +/- 4	1,4 +/- 0,3	0,7 +/- 0,5

Eine Erklärung für die Unterschiede im Funktionalisierungsgrad liefert die Schichtstruktur des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens. Durch die Behandlung im *rf*-Plasma wird primär nur die obere der beiden diskontinuierlichen Lagen funktionalisiert. Der Anteil an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff in der unteren Lage verändert sich dagegen kaum, wodurch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G weniger drastisch ansteigt.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (30 °C)

In Abbildung III.22 ist die sensorische Rückmeldung von Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen vor und nach der Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma gegenübergestellt. Die repräsentativen Verläufe stammen dabei vom gleichen Sensor, der unter identischen Parametern vermessen wurde.

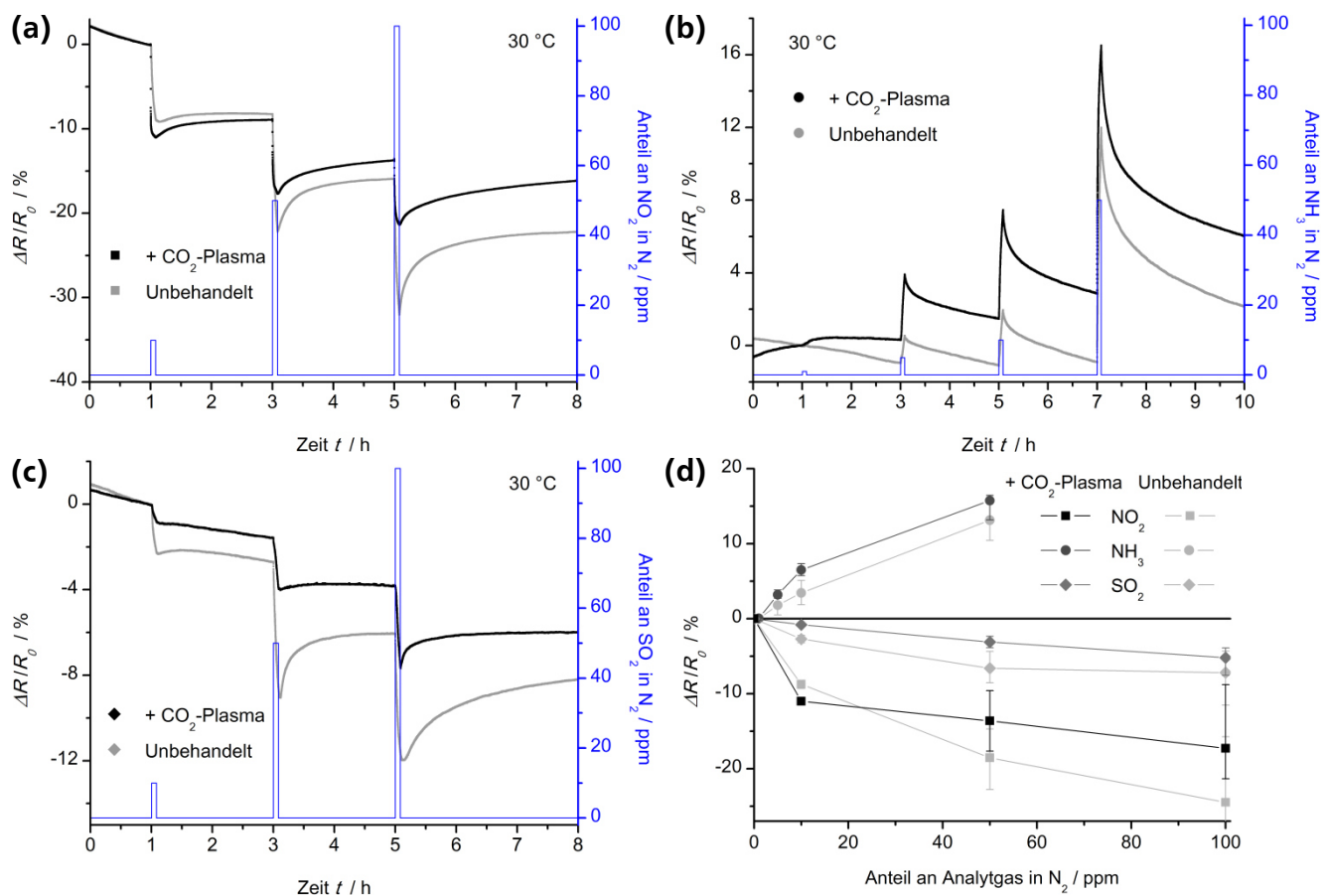


Abbildung III.22 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N₂ / 30 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50 und 100 ppm NO₂, (b) 1, 5, 10 und 50 ppm NH₃, (c) 10, 50 und 100 ppm SO₂. (d) Kalibrierkurven für die Analytgasarten NO₂, NH₃ und SO₂ bei einer Expositionszeit von 5 min.

Die Exposition mit steigenden Anteilen an Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid, analog zu den vorherigen Abschnitten, resultiert rein qualitativ betrachtet in identischen Ergebnissen. Der elektrische Widerstand in der sensorisch aktiven Schichtstruktur sinkt bei der Adsorption von Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid, während die Exposition mit Ammoniak in einem Anstieg des Widerstands resultiert. Das Ausmaß der sensorischen Rückmeldung verändert sich jedoch in Ab-

hängigkeit vom untersuchten Analytgas deutlich. Bei Exposition mit den Elektronenakzeptoren Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid fällt die Widerstandsänderung geringer aus, wobei der Effekt für höhere Anteile an Analytgas deutlicher wird. Bei Exposition mit dem Elektronendonator Ammoniak wird dagegen ein leichter Anstieg in der relativen Widerstandsänderung nachgewiesen. Folglich steigert eine Behandlung der Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma die Selektivität der Sensoren hinsichtlich einer Detektion von Ammoniak. Zu beachten ist, dass die Funktionalisierung im *rf*-Plasma nur für eine Sekunde erfolgte, um ein Ätzen der Schichtstruktur zu vermeiden. Längere Behandlungszeiten im Kohlenstoffdioxidplasma könnten, sofern die kontinuierliche Verbindung zwischen den Elektroden erhalten bleibt, den Effekt sogar noch steigern. Der postulierte Mechanismus für die Selektivitätssteigerung der Chemoresistoren hinsichtlich einer Detektion von Ammoniak beziehungsweise von Elektronendonatoren allgemein ist in Abbildung III.23 schematisch dargestellt.

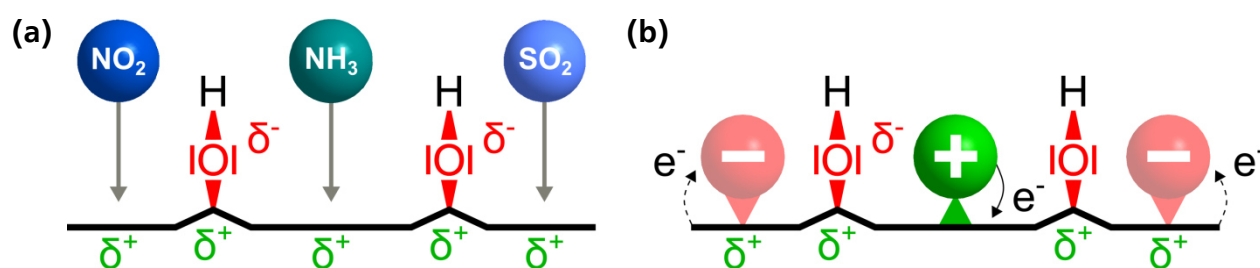


Abbildung III.23 Postulierter Mechanismus zur Selektivitätssteigerung von Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen durch die Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma. (a) Die erzeugten funktionellen Gruppen (Hydroxy-, Epoxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen) an der Schichtstruktur (hier repräsentiert durch Hydroxygruppen) resultieren in einer lokalen, positiven Polarisierung des DZGs. (b) Die reduzierte Elektronendichte in der Nähe der funktionellen Gruppen erschwert die Adsorption von Elektronenakzeptoren wie NO_2 und SO_2 , während die Adsorption von Elektronendonatoren wie NH_3 weitgehend unbeeinflusst ablaufen sollte. Der Effekt der Selektivitätssteigerung sollte mit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen und bei steigendem Anteil an Elektronenakzeptoren stärker ausgeprägt sein.

Die verglichen mit Kohlenstoff höhere Elektronegativität von Sauerstoff in den funktionellen Gruppen resultiert in einer lokalen, positiven Polarisierung der Schichtstruktur. Die geringere Elektronendichte im diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphen in der Umgebung funktioneller Gruppen erschwert demnach die Adsorption von Elektronenakzeptoren. Dagegen wird die Adsorption von Elektronendonatoren wie Ammoniak, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, kaum beeinflusst. Mit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen auf der sensorisch aktiven Schichtstruktur und/oder bei höheren Anteilen an Analytgas sollte der Effekt der Selektivitätssteigerung stärker ausgeprägt sein. Um eine Verstärkung des Effekts bei größeren Mengen adsorbierter Gasmoleküle nachzuweisen, werden Messungen mit einem einzelnen Intervall von 1 h bei maximalem Anteil an Analytgas durchgeführt (Abbildung III.24). Die Untersuchungen bestätigen die erhöhte Selektivität der funktionalisierten Chemoresistoren für den Elektronendonator Ammoniak. Während die relative Widerstandsänderung bei Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid nach einer Stunde verglichen mit dem unbehandelten Chemoresistor um bis zu 30 – 40 % geringer ausfällt, steigt die sensorische Rückmeldung bei Exposition mit Ammoniak dagegen sogar geringfügig an. Der Effekt der Selektivitätssteigerung fällt, in Übereinstimmung zum postulierten Mechanismus, bei größerem Bedeckungsgrad deutlich stärker aus.

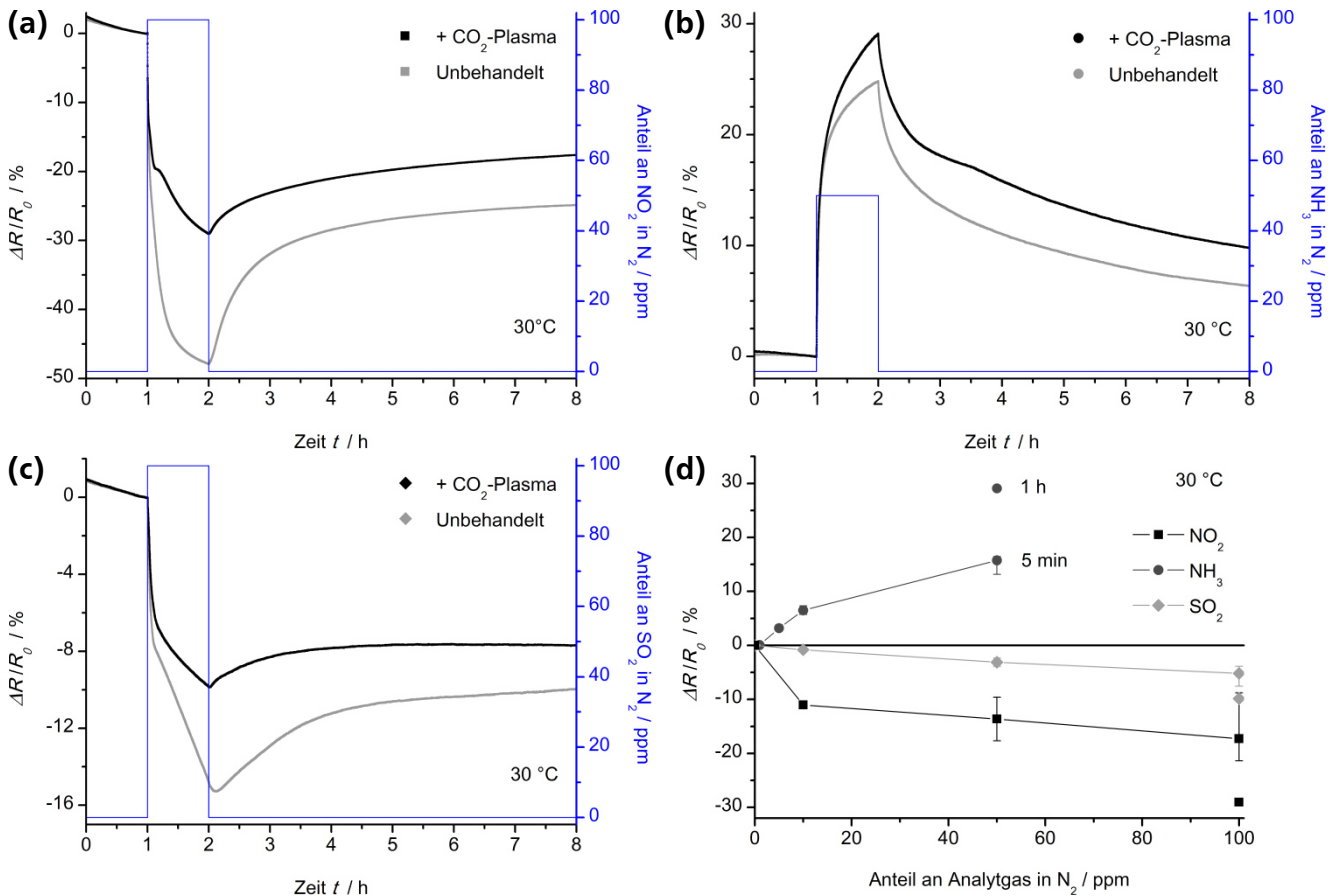


Abbildung III.24 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 °C / Expositionszeit: 1 h). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO_2 , (b) 50 ppm NH_3 , (c) 100 ppm SO_2 . (d) Kalibrierkurven für die Analytgase NO_2 , NH_3 und SO_2 bei einer Expositionszeit von 5 min mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Die unvollständige Regeneration des Sensormaterials bei einer Temperatur von 30 °C tritt auch für das funktionalisierte DZG auf. Analog zu den unbehandelten Chemoresistoren wird der Einfluss dieser unvollständigen Desorption auf folgende Intervalle mit Analytgas untersucht (Abbildung III.25).

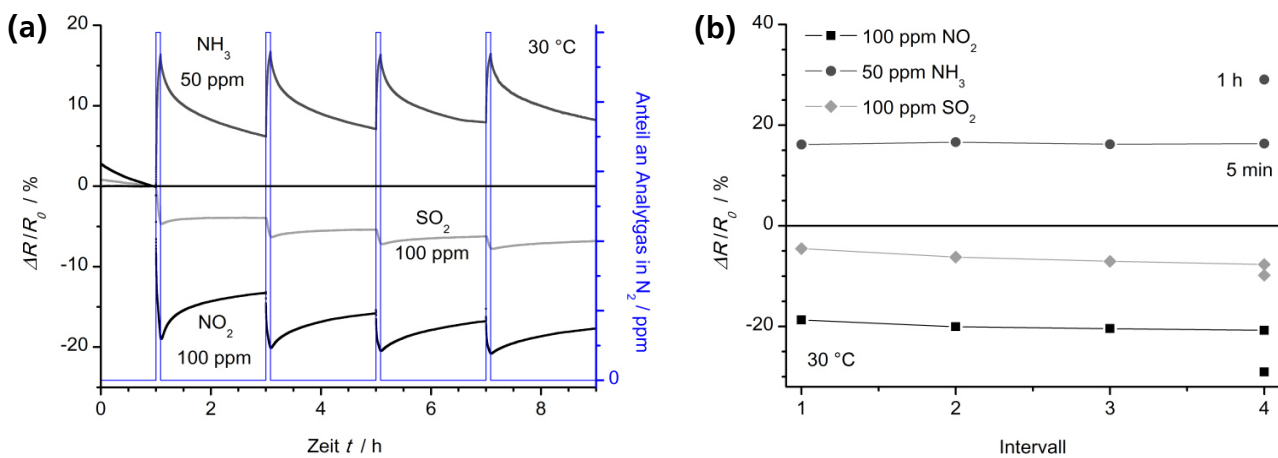


Abbildung III.25 Dynamische Sensorrückmeldung und Intervallverlauf des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 °C / Expositionszeit: 5 min). (a) Dynamische Sensorrückmeldung für vier Intervalle mit einem konstanten Anteil von 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 (separate Messungen). (b) Intervallverlauf für die Analytgase NO_2 , NH_3 und SO_2 mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Neben dem Analytgas Ammoniak wird für die im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierte Schichtstruktur auch ein nahezu konstanter Verlauf bei Exposition mit Stickstoffdioxid nachgewiesen. Dies ist auf den drastischen Rückgang der relativen Widerstandsänderung zurückzuführen, die sich selbst bei längerer Exposition nur noch geringfügig verändert. Dies wird auch an der vergleichsweise geringen Differenz zu dem ebenfalls aufgetragenen Wert für $\Delta R/R_0$ nach einer einstündigen Exposition sichtbar.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (30 – 200 °C)

Die Temperaturabhängigkeit der sensorischen Eigenschaften von den im *rf*-Plasma funktionalisierten Chemoresistoren ist in Abbildung III.26 für den Bereich von 30 – 200 °C dargestellt. Zur Übersicht sind die Ergebnisse auf die Messungen bei einer Temperatur von 30 °C und 200 °C beschränkt, wobei für die Exposition mit Stickstoffdioxid auch ein detaillierter Verlauf abgebildet ist.

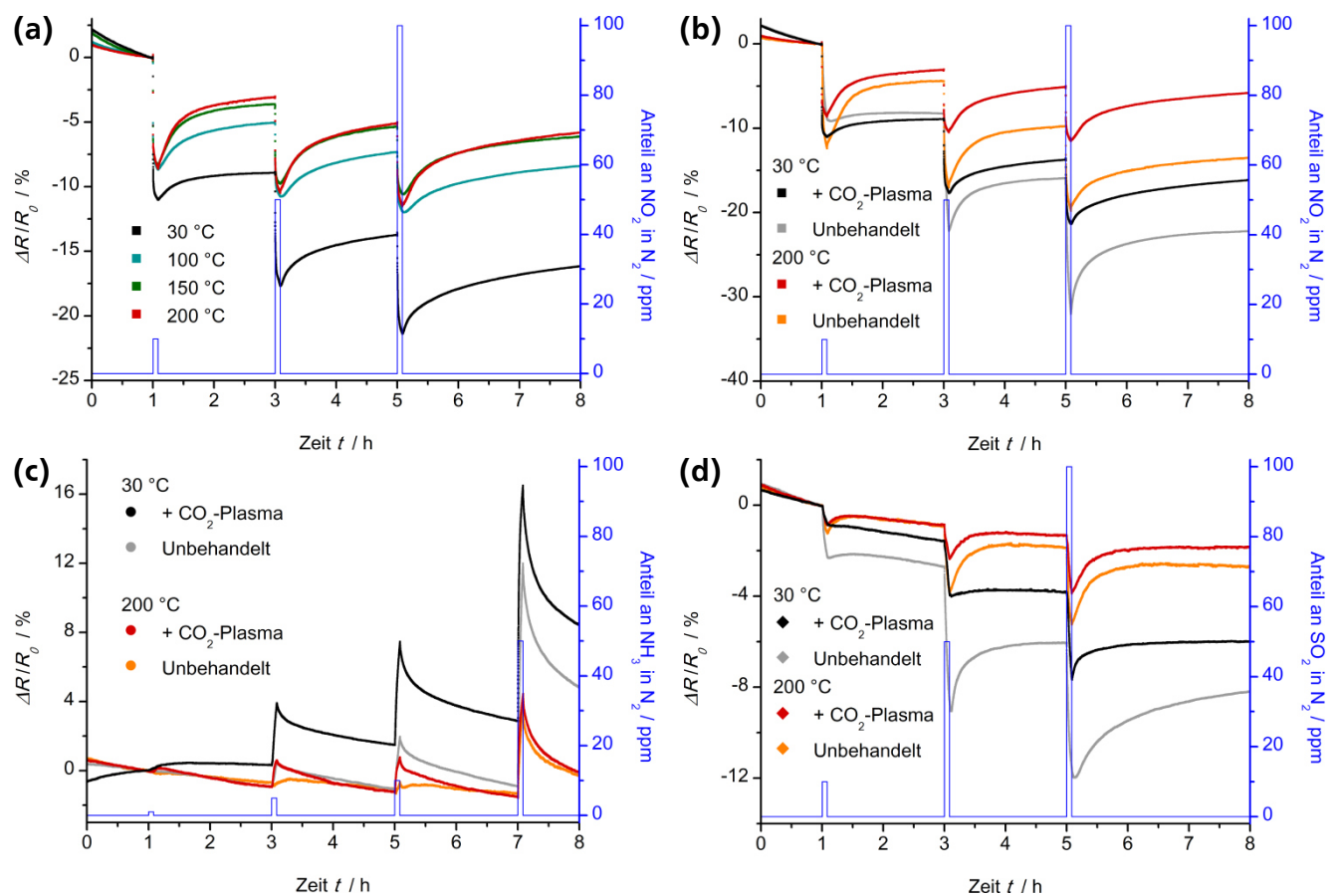


Abbildung III.26 Dynamische Sensorrückmeldung des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a)/(b) 10, 50 und 100 ppm NO_2 , (c) 1, 5, 10 und 50 ppm NH_3 , (d) 10, 50 und 100 ppm SO_2 .

In Übereinstimmung mit dem unbehandelten Chemoresistor verbessert sich bei dem im *rf*-Plasma funktionalisierten DZG ebenfalls die Regeneration der sensorisch aktiven Schichtstruktur mit steigender Messtemperatur. Die verbesserte Desorption der Analytgas-moleküle resultiert jedoch auch in einer geringeren relativen Widerstandsänderung. Eine gesteigerte Selektivität des funktionalisierten Sensors hinsichtlich der Detektion des Elektronendonators Ammoniak bleibt auch bei den höheren Temperaturen bestehen. Dies stützt den postulierten Mechanismus, der grundsätzlich unabhängig von der

Temperatur eine verringerte Adsorption von Elektronenakzeptoren aufgrund der lokal reduzierten Elektronendichte vorhersagt. Die Veränderung in der relativen Widerstandsänderung durch die Funktionalisierung fällt jedoch trotzdem geringer aus, da bei den hohen Temperaturen weniger Gasmoleküle an der Schichtstruktur adsorbieren. Mit zunehmendem Anteil an Analytgas ist der Effekt der Selektivitätssteigerung aber erwartungsgemäß stärker. Der Vergleich der temperaturabhängigen Kalibrierkurven in Abbildung III.27 demonstriert noch einmal die erhöhte Selektivität. Die geringere Differenz in der relativen Widerstandsänderung für die Sensoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen und dem im *rf*-Plasma funktionalisierten Chemoresistor bei steigender Temperatur belegt jedoch die Abschwächung des Effekts. Die zugehörigen Temperaturkurven in Abbildung III.27d weisen für Stickstoffdioxid einen unveränderten Anstieg der Rückmeldung bei einer Temperatur von 200 °C verglichen mit dem Bereich von 100 – 150 °C auf.

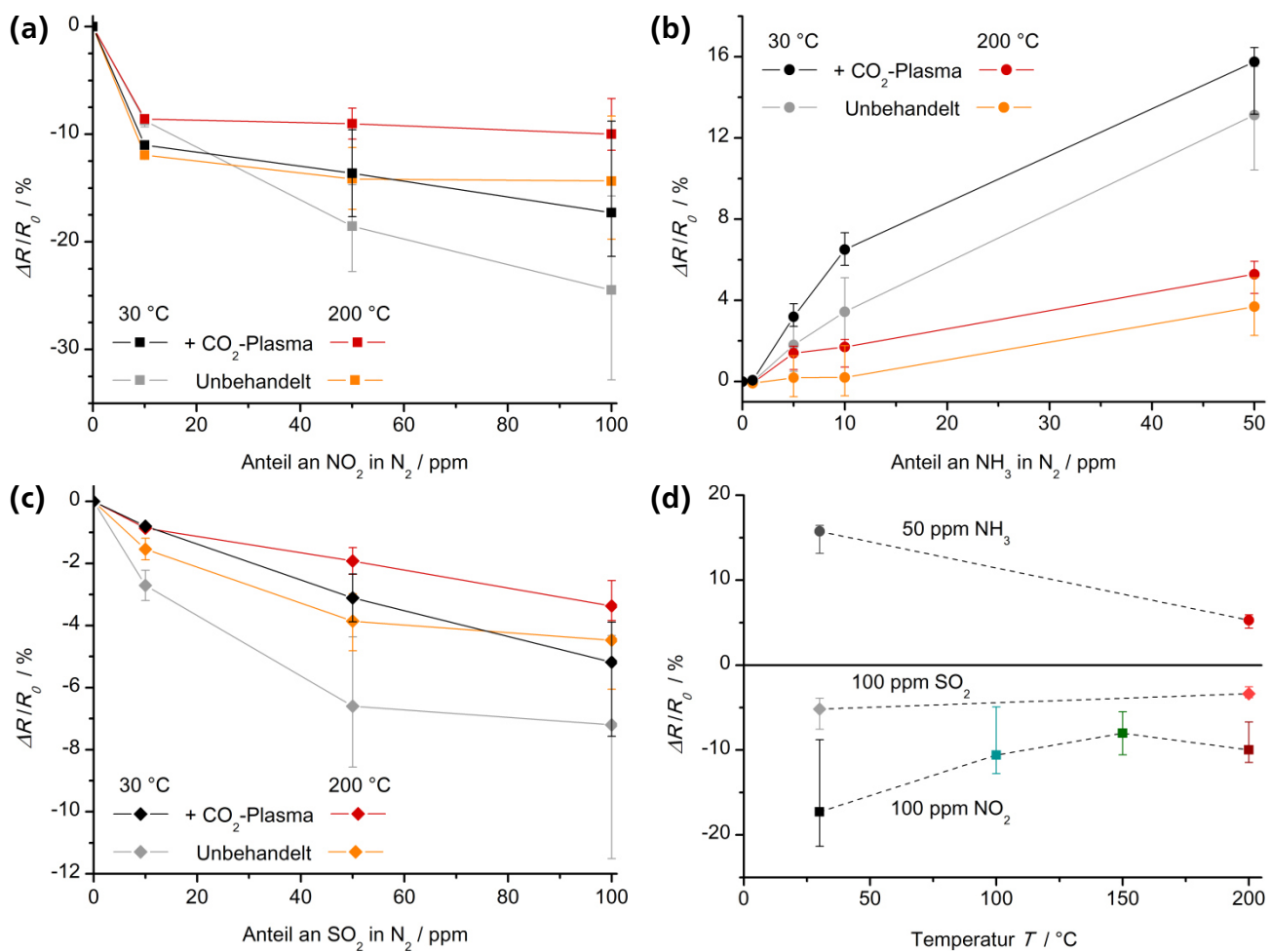


Abbildung III.27 Kalibrier- und Temperaturkurven des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Werte des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Kalibrierkurven für (a) NO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm, (b) NH_3 im Bereich von 1 – 50 ppm, (c) SO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm. (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 .

Abschließend erfolgt eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der sensorischen Rückmeldung bei einer verlängerten Expositionszeit von einer Stunde. In Abbildung III.28 sind die Verläufe von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen und des im *rf*-Plasma funktionalisierten Sensors gegenübergestellt. Abermals verschlechtert sich der Effekt der Selektivitätssteigerung bei höheren

Messtemperaturen, was möglicherweise auf die weitaus geringere Anzahl adsorbierter Gasmoleküle und die daraus folgende niedrigere Widerstandsänderung zurückzuführen ist. Speziell für die Analyt-gase Ammoniak und Schwefeldioxid liegt der Unterschied in der relativen Widerstandsänderung nur noch bei $\sim 10\%$. Die verstärkte Desorption schwächt den lokalen Einfluss der funktionellen Gruppen. Die Erhöhung des Funktionalisierungsgrades durch eine längere Behandlungsdauer im Kohlenstoffdioxidplasma sollte den Effekt wieder verstärken, sodass dieser auch bei geringeren Mengen adsorbierter Moleküle und damit auch bei höheren Temperaturen bestehen bleibt.

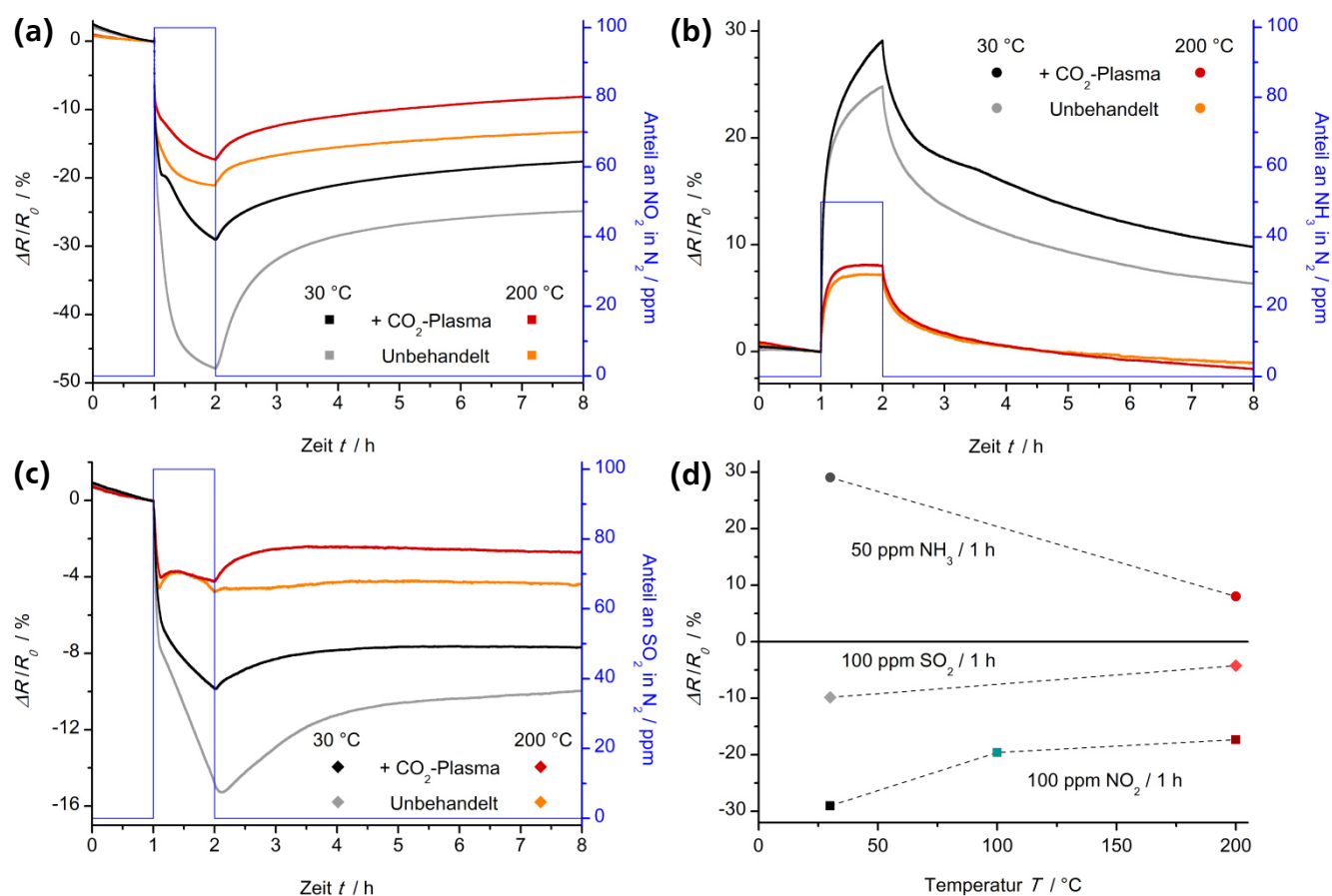


Abbildung III.28 Dynamische Sensorrückmeldung und Temperaturkurven des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Zudem sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO₂, (b) 50 ppm NH₃, (c) 100 ppm SO₂. (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO₂, 50 ppm NH₃ und 100 ppm SO₂.

Für eine einstündige Exposition mit 50 ppm Ammoniak bei einer Temperatur von 200 °C stellt sich analog zum unbehandelten Chemoresistor aus DZG ein Maximum der sensorischen Rückmeldung ein. Der Wert der relativen Widerstandsänderung liegt bei $\sim 8\%$ und damit um mehr als 12 % über dem Wert von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen.

Adsorptionsmodell zur qualitativen Interpretation der sensorischen Eigenschaften

In Übereinstimmung zum Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen wird das postulierte Adsorptionsmodell auch am funktionalisierten Sensor mit dem Analytgas Ammoniak detaillierter untersucht. Neben der Zugänglichkeit niedrigster Anteile bildet die Einstellung einer maximalen Widerstandsänderung bei Temperaturen um 200 °C die Grundlage für die Analyse. In Abbildung III.29

ist die sensorische Rückmeldung bei Temperaturen von 30 °C und 200 °C für eine einstündige Exposition mit steigenden Anteilen an Ammoniak dargestellt. Auch sind die zugehörigen Kalibrierkurven abgebildet. Der grundsätzliche Verlauf der sensorischen Rückmeldung gleicht der unbehandelten Schichtstruktur, wobei die relative Widerstandsänderung aufgrund der gesteigerten Selektivität für den Elektronendonator Ammoniak größer ausfällt. Eine Abschwächung des Effektes bei einer Temperatur von 200 °C wird, verglichen mit Messungen bei einer Temperatur von 30 °C, abermals an der geringeren Differenz zu den Werten für den unbehandelten Sensor sichtbar (Abbildung III.29d). Wie zuvor lässt sich der Verlauf der Widerstandsänderung speziell bei einer Temperatur von 200 °C in mehrere Phasen einteilen. Auf eine rapide Veränderung des elektrischen Widerstands während der ersten Sekunden der Exposition folgt ein langsamer, fortlaufender Anstieg. Die Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma beeinflusst demnach den grundsätzlichen Verlauf der Adsorption von Ammoniak an diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen nicht.

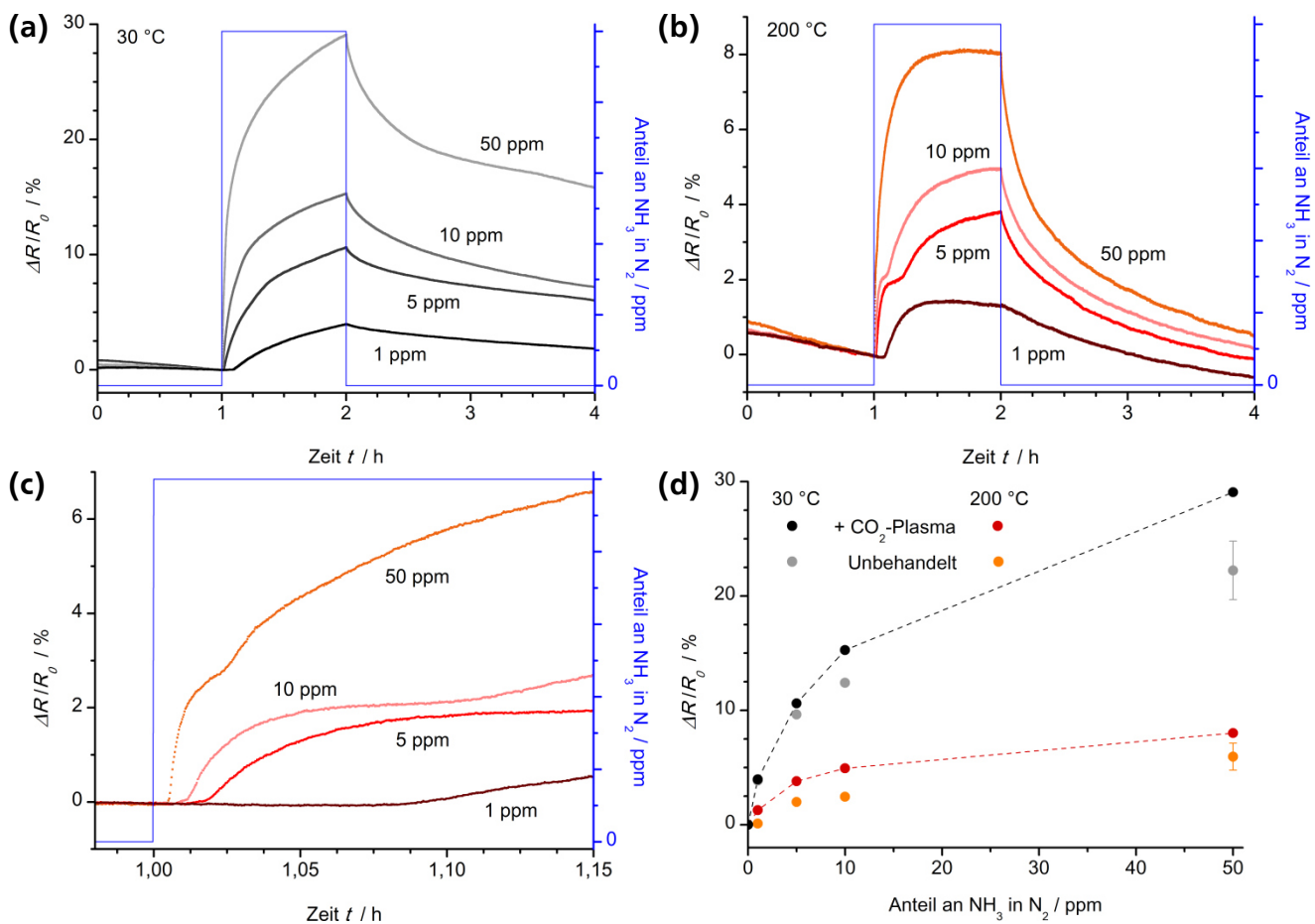


Abbildung III.29 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit 1 – 50 ppm NH_3 und einer Temperatur von (a) 30 °C, (b) 200 °C. (c) Vergrößerter Ausschnitt vom Beginn des Intervalls bei einer Temperatur von 200 °C. (d) Kalibrierkurven für das Analytgas NH_3 im Bereich von 30 – 200 °C. Zusätzlich sind Vergleichswerte für den unbehandelten Chemoresistor aus DZG aufgetragen.

Analyse der Selektivitätssteigerung

Abschließend erfolgt eine vergleichende Analyse der Selektivität von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen und der im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Schichtstruktur. Die Chemo-

resistoren werden hierzu mit einem Gasgemisch bestehend aus jeweils 50 ppm Stickstoffdioxid und Ammoniak untersucht, wobei die Expositionsdauer bei einer Stunde liegt. In Abbildung III.30 ist die dynamische Sensorrückmeldung von DZG bei separater sowie gleichzeitiger Exposition mit 50 ppm Stickstoffdioxid und 50 ppm Ammoniak im Temperaturbereich von 30 – 200 °C dargestellt. In den separaten Messungen stimmt das Ausmaß der relativen Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 30 °C nahezu überein (abgesehen vom Vorzeichen). Für eine Messtemperatur von 200 °C übertrifft die relative Widerstandsänderung bei Exposition mit Stickstoffdioxid dagegen die Werte, welche bei einer Exposition mit dem Analytgas Ammoniak erhalten werden. Bei Exposition mit dem Gasgemisch fällt die sensorische Rückmeldung bei einer Temperatur von 30 °C zuerst für wenige Sekunden in den negativen Bereich ab, steigt dann aber auf einen Wert von $\Delta R/R_0 = 2,6\%$. Anschließend sinkt der elektrische Widerstand und liegt am Ende des einstündigen Intervalls ungefähr auf dem Niveau des Grundwiderstands. Bei einer Temperatur von 200 °C dominiert dagegen uneingeschränkt die Adsorption des Elektronenakzeptors Stickstoffdioxid. Die relative Widerstandsänderung fällt kontinuierlich über die gesamte Dauer des Intervalls. Damit gleicht die endgültige sensorische Rückmeldung nach einer einstündigen Exposition mit dem Gasgemisch ungefähr den kombinierten Verläufen der separaten Messungen.

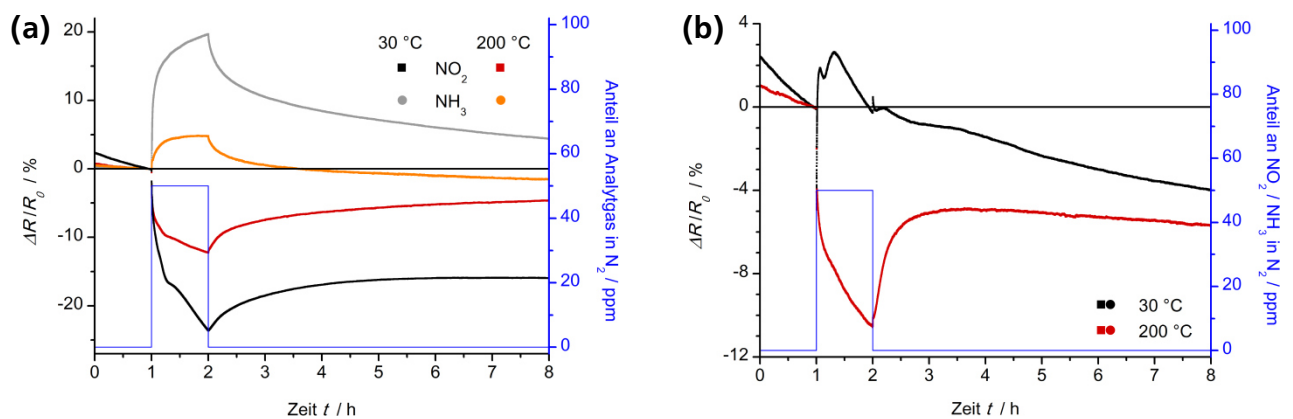


Abbildung III.30 Dynamische Sensorrückmeldung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). (a) Dynamische Sensorrückmeldung bei separater Exposition mit 50 ppm NO_2 beziehungsweise 50 ppm NH_3 . (b) Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit einem Gasgemisch aus 50 ppm NO_2 und 50 ppm NH_3 .

Zur Gegenüberstellung sind in Abbildung III.31 die Verläufe des elektrischen Widerstands für den im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistor bei einer separaten sowie gleichzeitigen Exposition mit 50 ppm Stickstoffdioxid und Ammoniak dargestellt. Bei der Betrachtung der separaten Messungen fällt speziell für eine Messtemperatur von 30 °C die gesteigerte Selektivität des Chemoresistors hinsichtlich einer Detektion des Elektronendonators Ammoniak auf. Die gleichzeitige Exposition mit identischen Anteilen an Stickstoffdioxid und Ammoniak resultiert dagegen in Verläufen, die der unbehandelten Schichtstruktur stark ähneln. Bei einer Temperatur von 30 °C fällt die relative Widerstandsänderung in den ersten Sekunden ab, steigt dann aber in den positiven Bereich. Der erreichte Wert für $\Delta R/R_0$ liegt übereinstimmend mit dem unbehandelten Chemoresistor aus DZG bei $\sim 3\%$, wobei sich der maximale Widerstand schneller einstellt. Nach einer Expositionsdauer von 20 min fällt die sensorische Rückmeldung ab und liegt am Ende des Intervalls ebenfalls auf dem Niveau des Grundwiderstands R_0 . Längerfristig dominiert daher die Adsorption von Stickstoffdioxid an den freien Adsorptionsstellen der sensorisch aktiven Schichtstruktur.

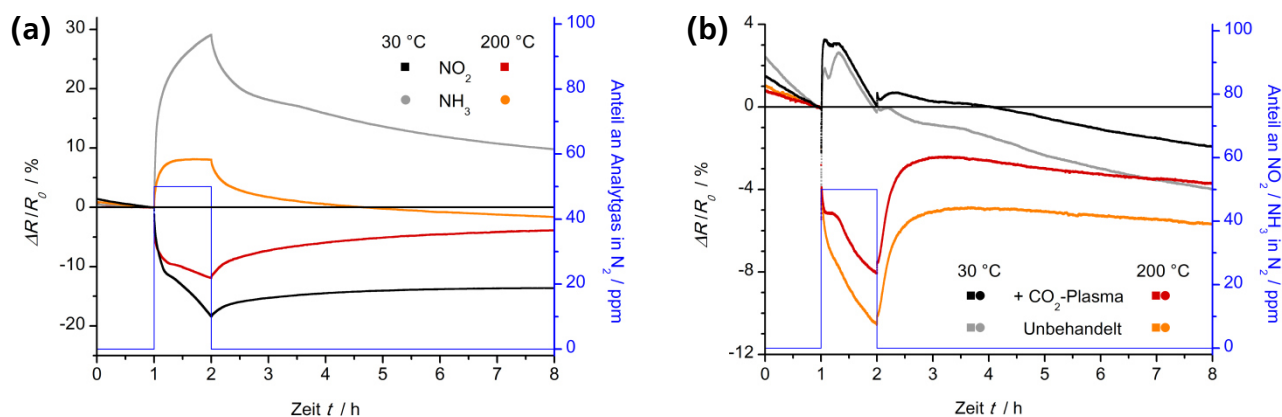


Abbildung III.31 Dynamische Sensorrückmeldung des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). (a) Dynamische Sensorrückmeldung bei separater Exposition mit 50 ppm NO_2 beziehungsweise 50 ppm NH_3 . (b) Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit einem Gasgemisch aus 50 ppm NO_2 und 50 ppm NH_3 . In (b) sind zusätzlich die Verläufe für den unbehandelten Chemoresistor aus DZG aufgetragen.

Die dominierende Adsorption von Stickstoffdioxid mit zunehmender Dauer der Exposition ist auf die weitaus höhere Adsorptionsenergie von NO_2 an defektbehaftetem Graphen zurückzuführen, die sich auch in den separaten Messungen anhand der schlechten Regeneration widerspiegelt. So liegen Literaturwerte für die Adsorptionsenergie von Stickstoffdioxid an defektbehaftetem Graphen bei -3,04 eV, für das Analytgas Ammoniak dagegen nur bei -0,24 eV.^[457] Besetzt ein Stickstoffdioxidmolekül einen Adsorptionsplatz, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Desorption verglichen mit Ammoniak weitaus geringer. Auf längere Sicht wird so NH_3 durch NO_2 ersetzt und der elektrische Widerstand in der defektbehafteten Schichtstruktur aus q-Graphen sinkt. Bei einer Temperatur von 200 °C tritt der Einfluss der veränderten Selektivität etwas deutlicher hervor, auch wenn der Elektronenakzeptor Stickstoffdioxid abermals die sensorische Rückmeldung dominiert. Die relative Widerstandsänderung von -8,1 % nach einer einstündigen Exposition fällt verglichen mit dem unbehandelten DZG um bis zu 30 % niedriger aus. Die lokal reduzierte Elektronendichte in der funktionalisierten Schichtstruktur senkt die Zahl adsorbierender Stickstoffdioxidmoleküle, wobei die höhere Adsorptionsenergie trotzdem eine signifikante Adsorption von Ammoniak verhindert. Durch die drastische Erhöhung des Funktionalisierungsgrades könnte theoretisch eine Adsorption von NO_2 soweit minimiert werden, dass sich eine konstant positive Widerstandsänderung durch adsorbierenden Ammoniak einstellt. Die Ergebnisse verdeutlichen die Komplexität der sensorischen Rückmeldung und der zugrunde liegenden Adsorption von Analytgasmolekülen. Die Verläufe separater Messungen spiegeln in Kombination nicht unweigerlich den Verlauf der Widerstandsänderung bei gleichzeitiger Exposition wider. Unterschiede in der Adsorptionsenergie verschiedener Analytgasen können die Rückmeldung entscheidend beeinflussen.

III.4.5 Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen funktionalisiert mit Eisenoxidnanopartikeln

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss einer Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln auf die Sensitivität und Selektivität des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen untersucht. Das Abscheiden der Nanopartikel an den Bruchstücken der beiden Schichten erfolgt während der Herstellung des Sensormaterials über den modifizierten Transferprozess. Beide Schichten

aus Graphen werden nach der in *Kapitel II.4.2* beschriebenen Methode mit einer Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure von den Kupferfolien auf das Sensorsubstrat transferiert. Analog zur Herstellung des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens ist nach dem Abscheiden der ersten Kohlenstoffschicht kein Widerstand messbar. Auch die mit Nanopartikeln funktionalisierten, kontinuierlichen Monolagen zerreißen auf dem rauen Sensorsubstrat in separierte Bruchstücke. Erst nach dem Transfer einer zweiten Lage entsteht eine kontinuierliche Verbindung zwischen den Elektroden und damit die sensorisch aktive Schichtstruktur aus defektbehaftetem quasi-Graphen. In den folgenden Abschnitten wird zuerst die Struktur des funktionalisierten *DZGs* über die Methode der Mikro-Ramanspektroskopie analysiert. Daran anschließend erfolgt die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften, wobei die Ergebnisse mit dem unbehandelten Chemoresistor verglichen werden.

Charakterisierung des funktionalisierten Chemoresistors

Das repräsentative Ramanspektrum des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors ist in Abbildung III.32 dargestellt. Zudem erfolgt eine Gegenüberstellung mit Spektren von diskontinuierlichem, zweilagigem *q*-Graphen sowie vorwiegend einlagigem quasi-Graphen, das ebenfalls mit Nanopartikeln funktionalisiert wurde.

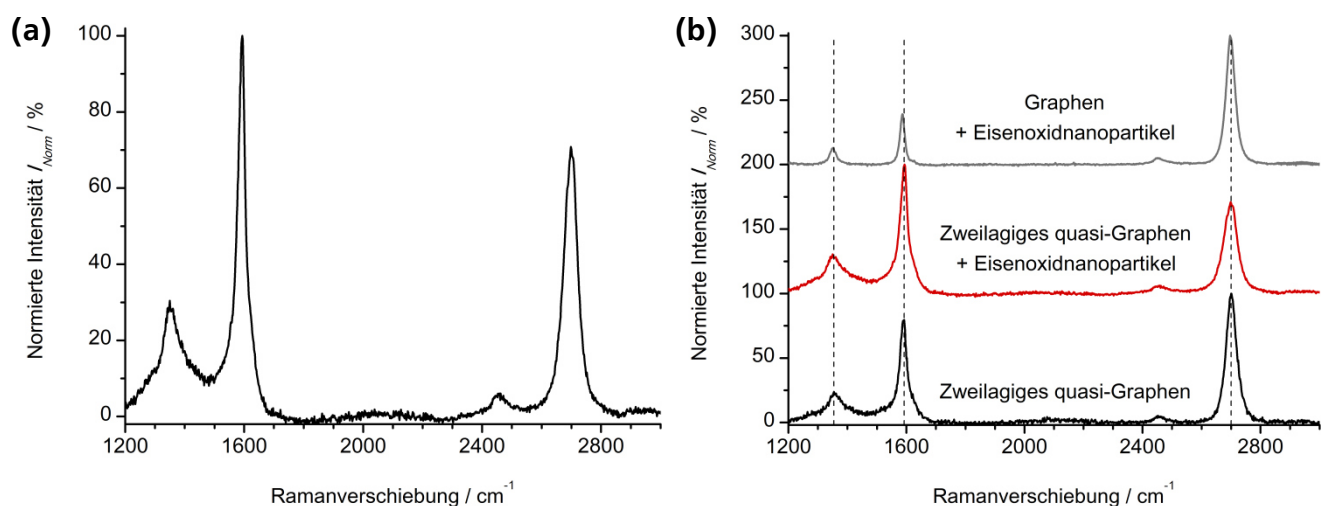


Abbildung III.32 Charakterisierung des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem *q*-Graphen. Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie wurde bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm durchgeführt. (a) Repräsentatives Ramanspektrum des funktionalisierten Chemoresistors. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von unbehandeltem *DZG* sowie mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem *DZG* beziehungsweise Graphen. Das Spektrum von Graphen bezieht sich auf die Funktionalisierung aus *Kapitel II.4.2* an vorwiegend einlagigem *q*-Graphen auf SiO_2/Si .

Die Funktionalisierung des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens mit Eisenoxidnanopartikeln beeinflusst das Ramanspektrum des Sensormaterials nicht. Die Lage der Banden und das Verhältnis ihrer Intensitäten I_D/I_G und $I_{G'}/I_G$ stimmen mit dem unbehandelten Chemoresistor aus *DZG* überein (Tabelle III.3). Verglichen mit dem Spektrum des funktionalisierten aber vorwiegend einlagigen quasi-Graphens aus *Kapitel II.4.2* wird die Verschiebung des Maximums der *G'*-Bande zu höheren Ramanverschiebungen und die Abnahme im Intensitätsverhältnis $I_{G'}/I_G$ deutlich. Beides belegt, in Übereinstimmung zum unbehandelten Chemoresistor, den Aufbau der sensorisch aktiven Schichtstruktur aus zweilagigem quasi-Graphen. Ein direkter Nachweis der abgeschiedenen Nanopartikel auf dem Sensorsubstrat war nicht möglich, jedoch wird ein Einfluss auf die sensorische Rückmeldung erwartet.

Tabelle III.3 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Funktionalisierung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln (Anregungswellenlänge: 514 nm). Vergleichend sind die Daten für das unbehandelte DZG und für funktionalisiertes Graphen / q-Graphen aus Kapitel II.4.2 aufgeführt, das nach einem einzelnen Transfer-schritt erhalten wurde.

Analysierte Struktur	Position / cm ⁻¹			Intensitätsverhältnis	
	D-Bande	G-Bande	G'-Bande	I _D / I _G	I _{G'} / I _G
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen	1348 +/- 1	1587 +/- 4	2700 +/- 3	0,2 +/- 0,1	1,1 +/- 0,3
+ Eisenoxidnanopartikel	1349 +/- 1	1589 +/- 2	2701 +/- 3	0,2 +/- 0,1	0,9 +/- 0,3
quasi-Graphen + Eisenoxidnanopartikel	1347 +/- 2	1584 +/- 1	2697 +/- 2	0,2 +/- 0,1	3,1 +/- 1,6

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (30 °C)

Die dynamische Sensorrückmeldung sowie die zugehörigen Kalibrierkurven der mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistoren sind in Abbildung III.33 dargestellt. Für einen direkten Vergleich sind zudem die Messungen an unbehandelten Chemoresistoren aus DZG unter identischen Parametern aufgetragen.

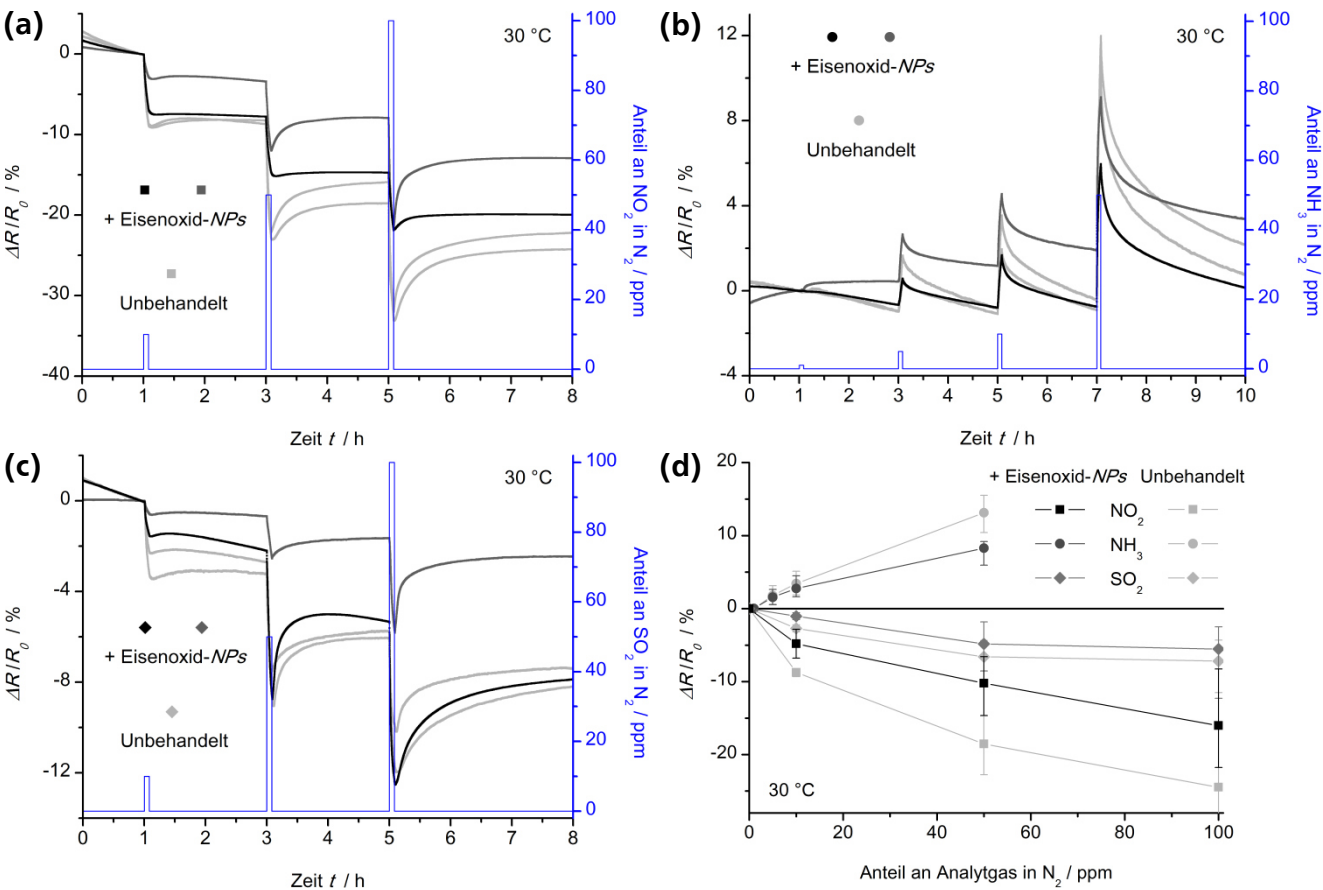


Abbildung III.33 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N₂ / 30 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50 und 100 ppm NO₂, (b) 1, 5, 10 und 50 ppm NH₃, (c) 10, 50 und 100 ppm SO₂. (d) Kalibrierkurven für die Analytgas NO₂, NH₃ und SO₂ bei einer Expositionszeit von 5 min.

Unabhängig vom verwendeten Analytgas wird eine geringere relative Widerstandsänderung bei Messungen mit den funktionalisierten Chemoresistoren nachgewiesen. Die abgeschiedenen Nanopartikel zeigen weder einen positiven Einfluss auf die Sensitivität, noch steigert sich die Selektivität des defektbehafteten quasi-Graphens deutlich. Potentielle Adsorptionsstellen auf der Schichtstruktur werden durch die Eisenoxidnanopartikel besetzt und sind so nicht mehr für das Analytgas zugänglich. Eine mögliche Adsorption von Analytgasmolekülen an den Partikeln scheint die sensorische Rückmeldung des Chemoresistors nicht zu beeinflussen, wodurch die relative Widerstandsänderung geringer ausfällt. Zusätzlich treten größere Schwankungen in der generellen Rückmeldung durch das Abscheiden der Nanopartikel auf. So ist der negative Einfluss bei manchen Chemoresistoren vernachlässigbar gering, während er auf anderen Sensoren deutlich hervortritt. Der Grund hierfür mag in der statistischen Verteilung der Nanopartikel auf der Schichtstruktur liegen. Je mehr Partikel im Bereich der kontinuierlichen Verbindung der Elektroden vorliegen und energetisch günstige Adsorptionsplätze belegen, desto größer ist der resultierende negative Effekt auf die sensorische Rückmeldung.

In Übereinstimmung zu den vorherigen Abschnitten werden die Messungen der dynamischen Sensorrückmeldung bei einer Temperatur von 30 °C mit einem einstündigen Intervall und maximalem Anteil an Analytgas wiederholt. Die relative Widerstandsänderung ist in Abbildung III.34 den Verläufen des unbehandelten Chemoresistors aus DZG gegenübergestellt.

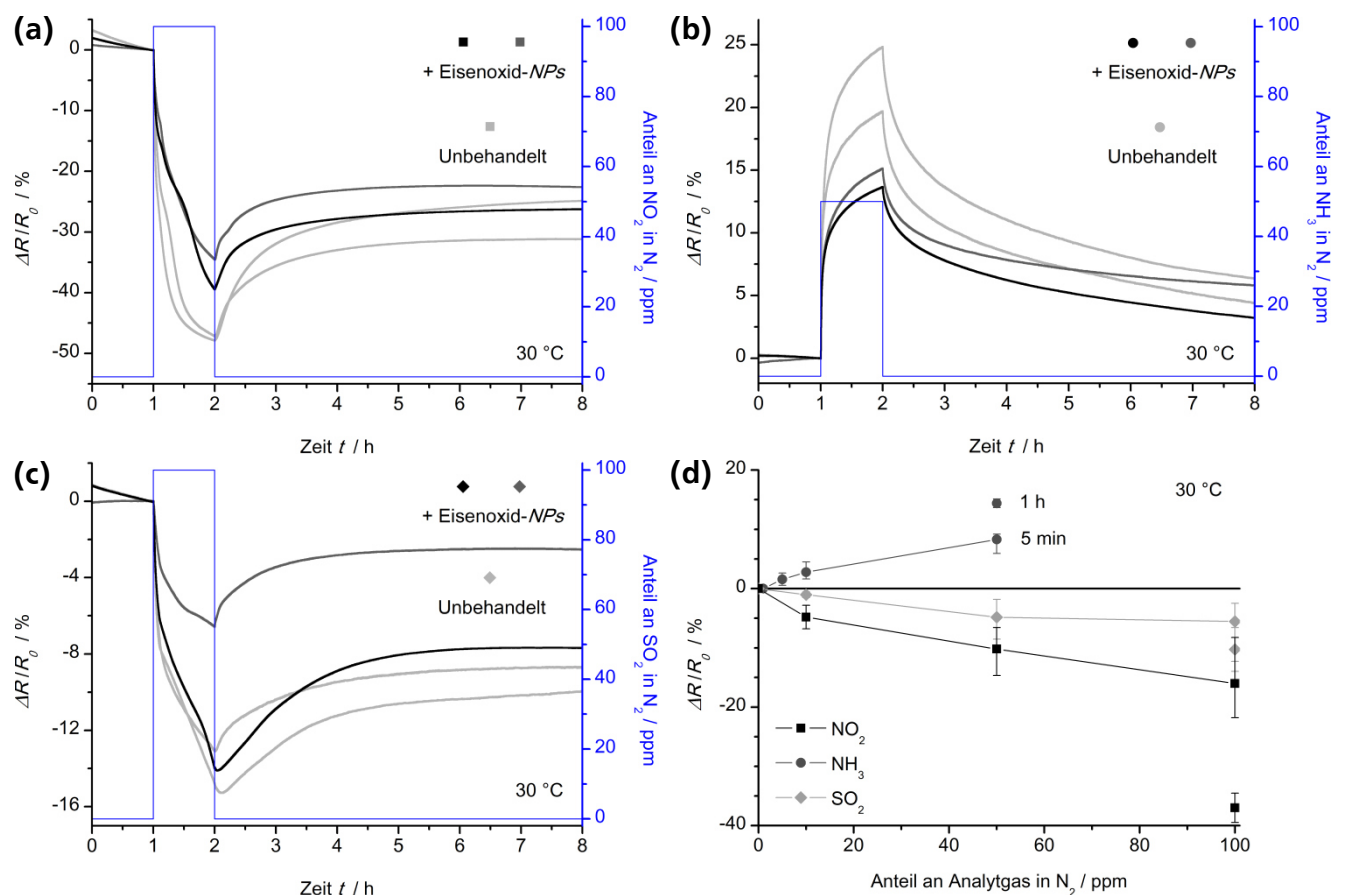


Abbildung III.34 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N₂ / 30 °C / Expositionszeit: 1 h). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO₂, (b) 50 ppm NH₃, (c) 100 ppm SO₂. (d) Kalibrierkurven für die Analytgas NO₂, NH₃ und SO₂ bei einer Expositionszeit von 5 min mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Auch bei einer einstündigen Exposition lässt sich der negative Einfluss der abgeschiedenen Eisenoxidnanopartikel auf die sensorische Rückmeldung nachweisen, wobei speziell für das Analytgas Schwefeldioxid erhebliche Schwankungen auftreten. Während die relative Widerstandsänderung bei Exposition mit Stickstoffdioxid um $\sim 22\%$ und mit Ammoniak um $\sim 35\%$ abnimmt, liegen für Schwefeldioxid zwei Extreme vor. Neben einer um mehr als 50% reduzierten sensorischen Rückmeldung gleicht der Verlauf mit einem alternativen Sensor nahezu dem unbehandelten Chemoresistor aus DZG. Der Grund hierfür könnte in der ohnehin geringen Widerstandsänderung bei Exposition mit Schwefeldioxid liegen, die aus einer vergleichsweise geringen Anzahl adsorbierender Gasmoleküle resultiert. Bindet der Großteil dieser Moleküle an die Eisenoxidnanopartikel anstatt an die sensorisch aktive Schichtstruktur, so fällt der negative Effekt durch die besetzten Adsorptionsstellen verglichen mit NO_2 und NH_3 deutlicher aus.

Abschließend wird der Einfluss einer unvollständigen Regeneration des Sensormaterials, welche sich ebenfalls durch die Funktionalisierung nicht verbessert, bei einer Temperatur von 30°C untersucht. In Abbildung III.35 sind die dynamische Sensorrückmeldung für vier Intervalle mit identischen Anteilen an Analytgas sowie der Intervallverlauf dargestellt.

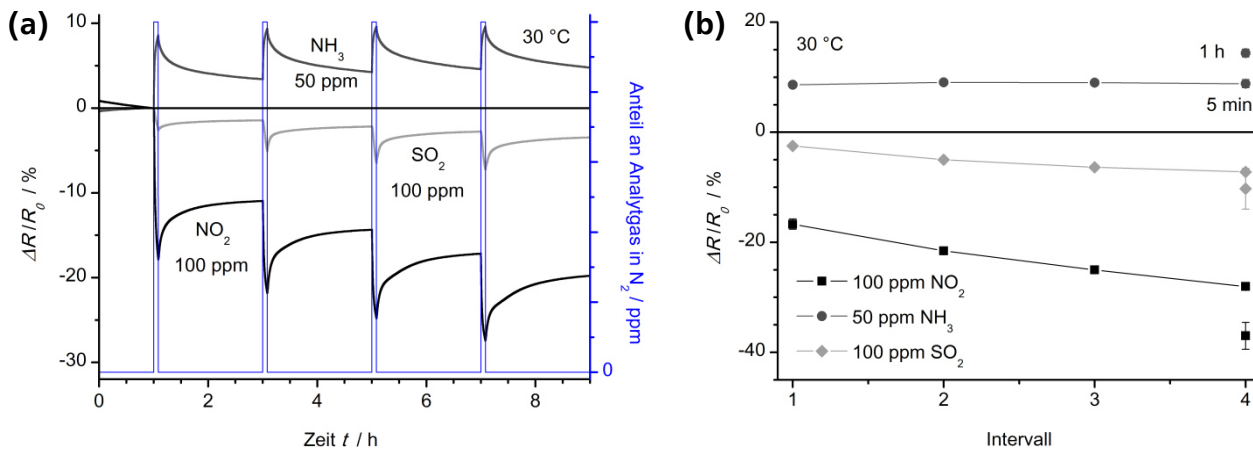


Abbildung III.35 Dynamische Sensorrückmeldung und Intervallverlauf des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30°C / Expositionszeit: 5 min). (a) Dynamische Sensorrückmeldung für vier Intervalle mit einem konstanten Anteil von 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 (separate Messungen). (b) Intervallverlauf für die Analytgas NO_2 , NH_3 und SO_2 mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Wie für den unbehandelten Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen wird einzig bei der Exposition mit Ammoniak ein konstanter Verlauf beobachtet. Die weitaus schlechtere Rückführung der Widerstandsänderung auf den Grundwiderstand nach der Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid resultiert in einem stetigen Abfall der jeweiligen Intervallkurve.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften ($30 - 200^\circ\text{C}$)

Um den Einfluss der Funktionalisierung unter höheren Messtemperaturen zu analysieren, wird die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften ebenfalls im Bereich von $100 - 200^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die entsprechenden Verläufe sind in Abbildung III.36 dargestellt. Ein Vergleich mit dem unbehandelten Chemoresistor aus DZG folgt im Anschluss anhand der Kalibrierkurven.

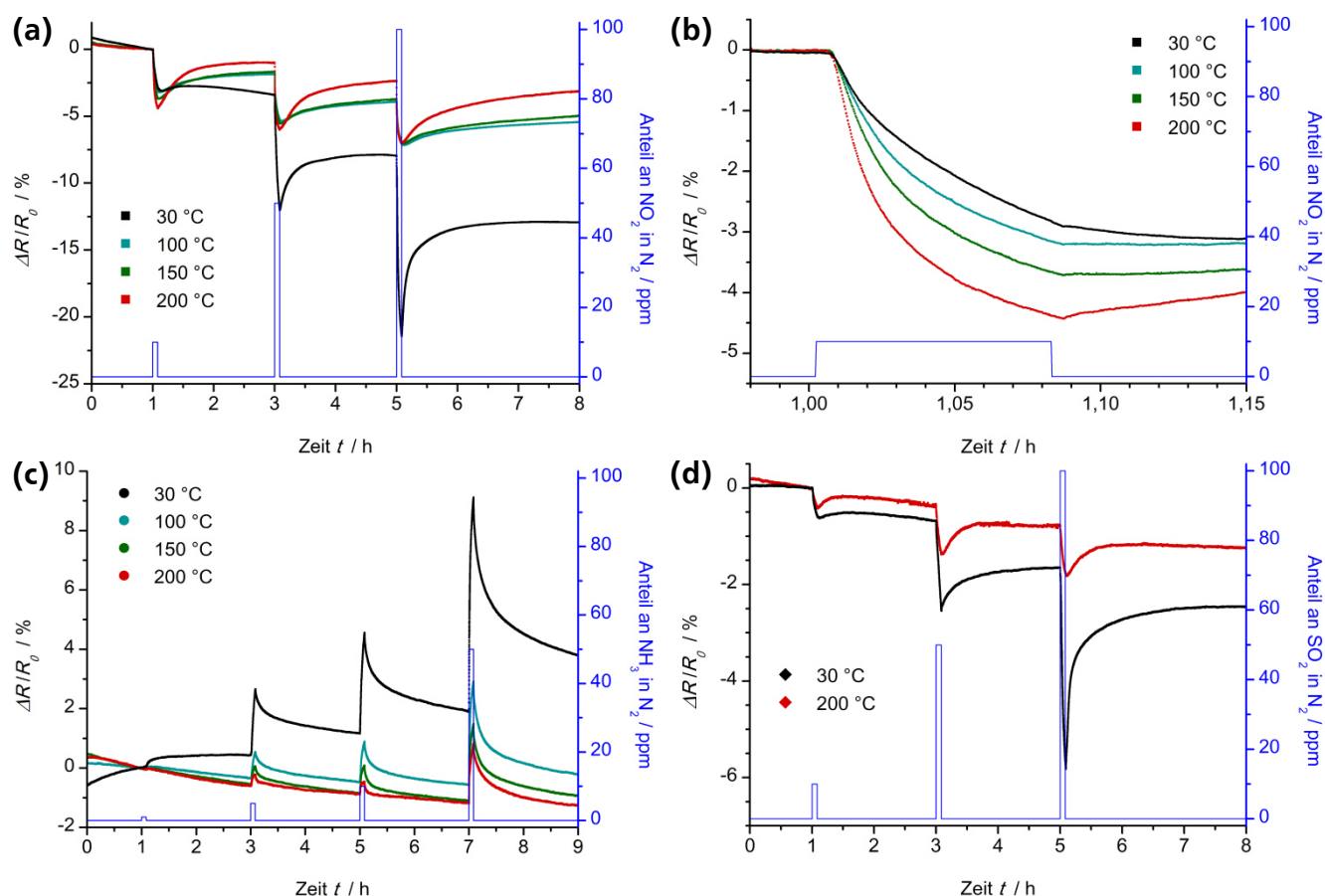


Abbildung III.36 Dynamische Sensorrückmeldung des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50 und 100 ppm NO_2 , (c) 1, 5, 10 und 50 ppm NH_3 , (d) 10, 50 und 100 ppm SO_2 . In (b) ist ein vergrößerter Ausschnitt des Intervalls mit einem Anteil von 10 ppm NO_2 dargestellt.

Erwartungsgemäß begünstigt die erhöhte Temperatur eine Desorption der Analytgas-moleküle, wodurch sich die Regeneration der sensorisch aktiven Schichtstruktur verbessert. Gleichzeitig fällt jedoch auch die relative Widerstandsänderung verglichen mit Messungen bei einer Temperatur von 30 °C noch geringer aus. Ein schnelleres Ansprechverhalten der Chemoresistoren im Temperaturbereich von 100 – 200 °C lässt sich anhand Abbildung III.36b nachweisen. Analog zum unbehandelten Sensor aus DZG übertrifft dadurch die relative Widerstandsänderung nach fünfminütiger Exposition mit 10 ppm NO_2 bei einer Temperatur von 200 °C den Wert für eine Messtemperatur von 30 °C. In Abbildung III.37 wird die Temperaturabhängigkeit der sensorischen Rückmeldung von den mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten und den unbehandelten Chemoresistoren aus DZG anhand der jeweiligen Kalibrierkurven verglichen. Trotz einer geringeren Menge adsorbierter Analytgas-moleküle an der Schichtstruktur bei einer Temperatur von 200 °C bleibt der negative Einfluss der abgeschiedenen Nanopartikel bestehen. Die Differenz der Werte für $\Delta R/R_0$ in Relation zum unbehandelten Chemoresistor ist dabei nahezu unabhängig von der Temperatur. In Abbildung III.37d wird abermals der leichte Anstieg in der Temperaturkurve von Stickstoffdioxid bei einer Temperatur von 200 °C verglichen mit den Werten im Bereich von 100 – 150 °C nachgewiesen.

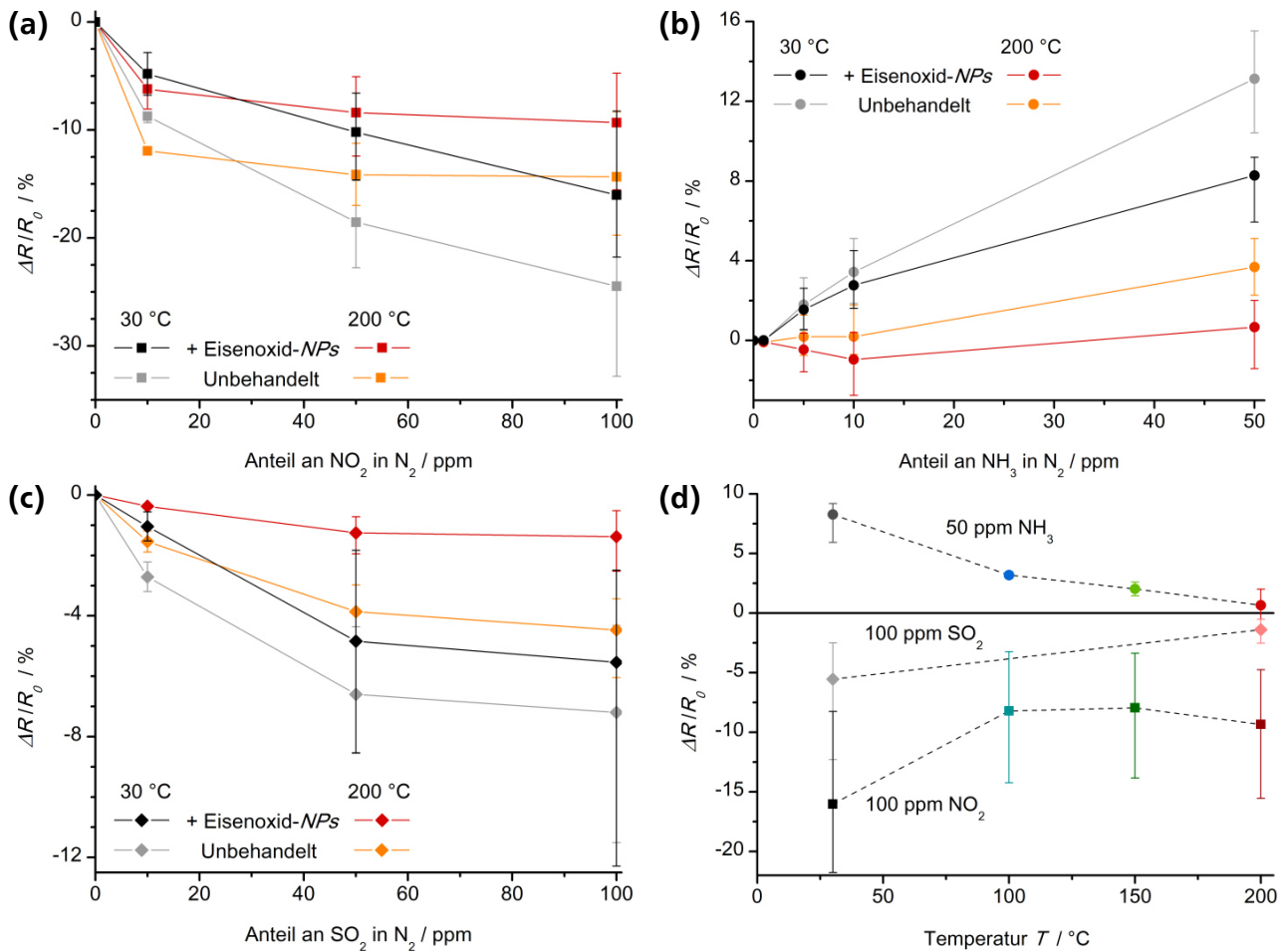


Abbildung III.37 Kalibrier- und Temperaturkurven des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Zudem sind die Werte des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Kalibrierkurven für (a) NO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm, (b) NH_3 im Bereich von 1 – 50 ppm, (c) SO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm. (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 .

Abschließend wird die Temperaturabhängigkeit der sensorischen Rückmeldung des funktionalisierten Chemoresistors bei einer Expositionszeit von einer Stunde und bei maximalem Anteil an Analytgas untersucht. In Abbildung III.38 sind die Widerstandsverläufe bei Exposition mit 100 ppm Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid beziehungsweise 50 ppm Ammoniak dem unbehandelten Sensor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen gegenübergestellt. In Übereinstimmung zu den Messungen mit kürzerer Expositionszeit von fünf Minuten fällt die Widerstandsänderung durch das Abscheiden der Eisenoxidnanopartikel unabhängig von der Temperatur deutlich geringer aus. Für die Analytgas Ammoniak und Schwefeldioxid stellt sich bei einer Temperatur von 200 °C zudem ein Maximalwert für $\Delta R/R_0$ von 2,2 % (bei Exposition mit 50 ppm NH_3) beziehungsweise -1,2 % (bei Exposition mit 100 ppm SO_2) ein. Die Werte liegen damit bei ~47 % beziehungsweise ~20 % der sensorischen Rückmeldung des unbehandelten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen. Nach einer anfänglich schnellen Änderung des elektrischen Widerstands stellt sich direkt ein Maximum in der Sensorrückmeldung ein. Alternativ schließt sich dieser ersten Phase eine weitaus langsamere Veränderung der sensorischen Rückmeldung an. Eine detailliertere Analyse dieser mehrstufigen Adsorption erfolgt im nächsten Abschnitt mit dem Analytgas Ammoniak.

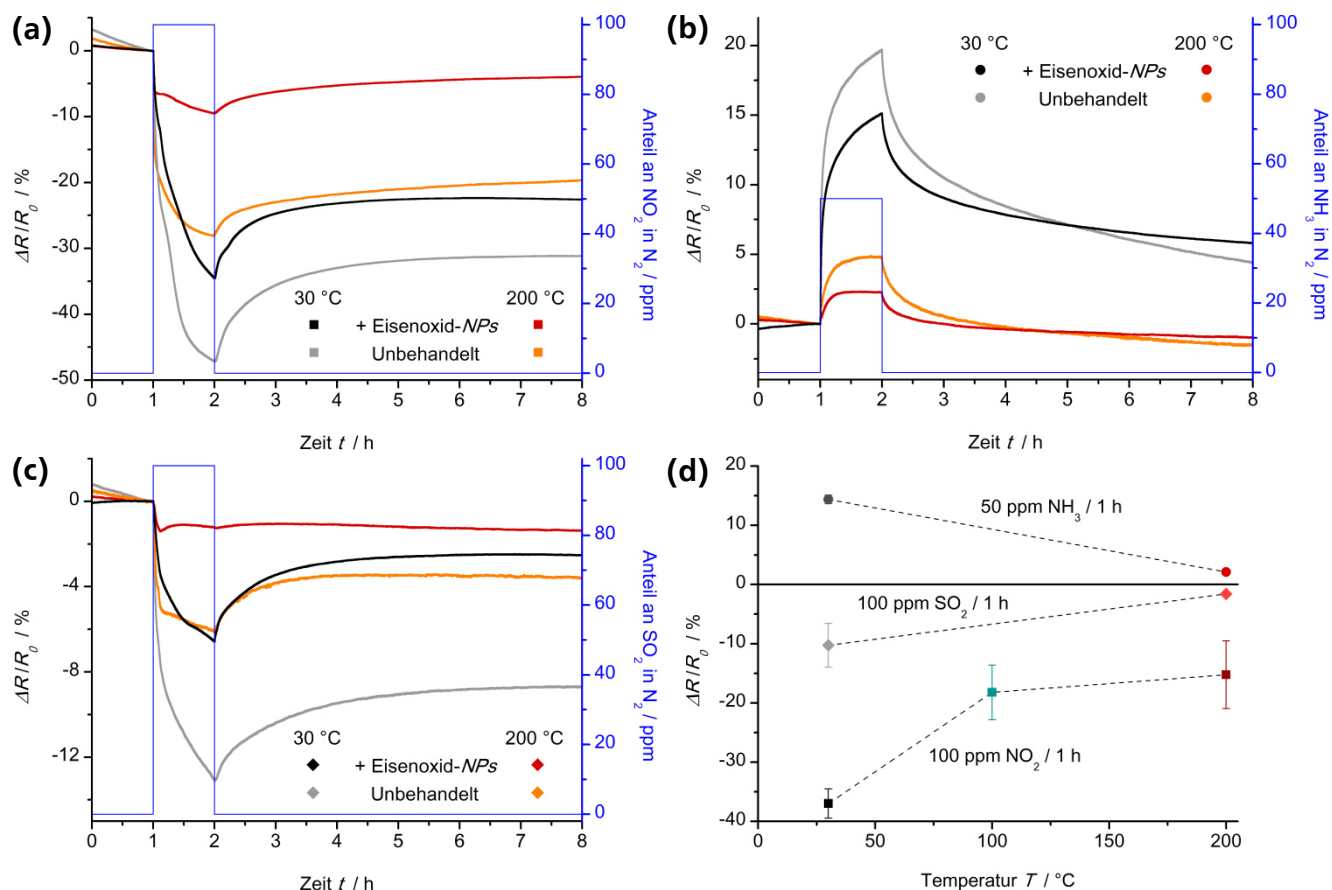


Abbildung III.38 Dynamische Sensorrückmeldung und Temperaturkurven des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Zudem sind die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO₂, (b) 50 ppm NH₃, (c) 100 ppm SO₂. (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO₂, 50 ppm NH₃ und 100 ppm SO₂.

Adsorptionsmodell zur qualitativen Interpretation der sensorischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der detaillierten Untersuchung des postulierten Adsorptionsmodells an dem mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen sind in Abbildung III.39 wiedergegeben. Die einstündige Exposition mit geringen Anteilen an Ammoniak erfolgte im Temperaturbereich von 30 – 200 °C. Auch mit den funktionalisierten Chemoresistoren wird speziell bei einer Messtemperatur von 200 °C ein zweistufiger Prozess analog zum unbehandelten Sensor aus DZG nachgewiesen. Der schnellen Widerstandsänderung zu Beginn der Exposition folgt eine geringere, aber stetig zunehmende sensorische Rückmeldung in der zweiten Phase. Bei einer Temperatur von 30 °C ist dieser Übergang zwischen den Phasen fließend und kann wie bei den anderen Chemoresistoren nicht im Verlauf des elektrischen Widerstands detektiert werden. Abgesehen von der geringeren relativen Widerstandsänderung beeinflusst die Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln den grundlegenden Adsorptionsprozess an der Schichtstruktur aus defekt-behaftetem quasi-Graphen nicht. Zusammenfassend resultiert das Abscheiden der Nanopartikel unabhängig vom Analytgas und der Temperatur des Chemoresistors in einer Verschlechterung der sensorischen Eigenschaften. Weder die Sensitivität noch die Selektivität werden deutlich verbessert. Im nächsten Abschnitt werden die NPs als Katalysator für das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt und die sensorischen Eigenschaften der entstehenden Kompositstruktur untersucht.

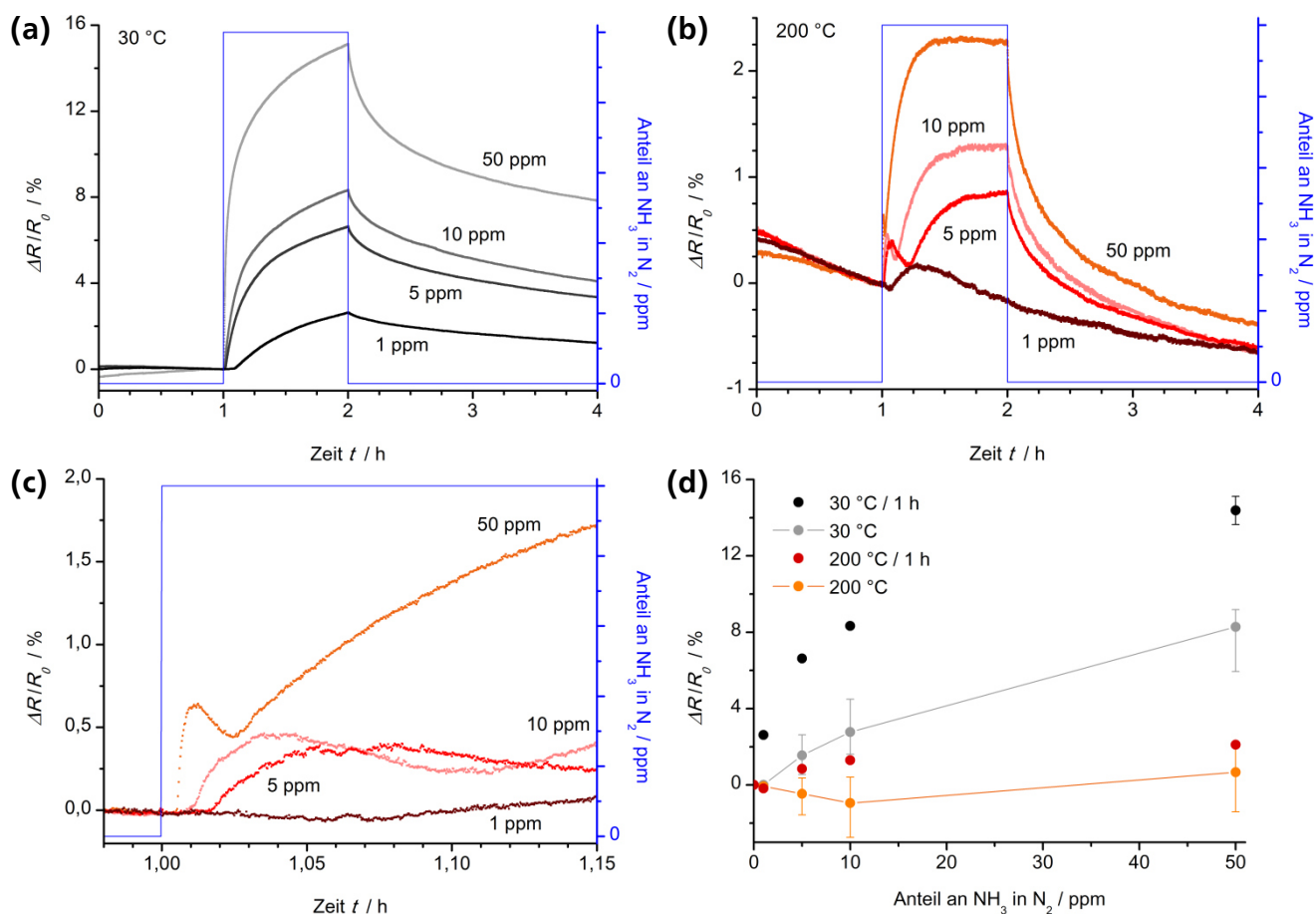


Abbildung III.39 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit 1 – 50 ppm NH_3 und einer Temperatur von (a) 30 °C, (b) 200 °C. (c) Vergrößerter Ausschnitt vom Beginn des Intervalls bei einer Temperatur von 200 °C. (d) Kalibrierkurven für das Analytgas NH_3 im Bereich von 30 – 200 °C. Zusätzlich sind Vergleichswerte für eine Expositionszeit von 5 min aufgetragen.

III.4.6 Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen funktionalisiert mit Eisenoxidnanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren

Basierend auf der Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln aus dem vorherigen Abschnitt werden Kohlenstoffnanoröhren an der Oberfläche des Chemoresistors synthetisiert. Mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Ethen erfolgt das Wachstum der mehrwandigen CNTs nach Kapitel II.4.3 direkt an den Nanopartikeln auf dem Sensorsubstrat. Die unregelmäßig auf der Oberfläche des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens wachsenden Kohlenstoffnanoröhren sind zwar über die Eisenoxidnanopartikel mit der Schichtstruktur verbunden, können aber theoretisch auch über π - π -Wechselwirkungen das Elektronensystem von Graphen beeinflussen. Die aufgrund der zusätzlich vorhandenen CNTs erhöhte Oberfläche des Sensormaterials sollte in einer verbesserten sensorischen Rückmeldung resultieren.

Charakterisierung des funktionalisierten Chemoresistors

Die Charakterisierung des funktionalisierten Chemoresistors erfolgt analog zum diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphen über die Methode der Mikro-Ramanspektroskopie direkt auf dem Sensor-

substrat (Abbildung III.40). Neben dem Spektrum der defektbehafteten Schichtstruktur aus *q*-Graphen lassen sich auch die mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren auf dem Sensor nachweisen. Das Raman-spektrum der *CNTs* gleicht dabei den Ergebnissen aus Kapitel II.4.3.

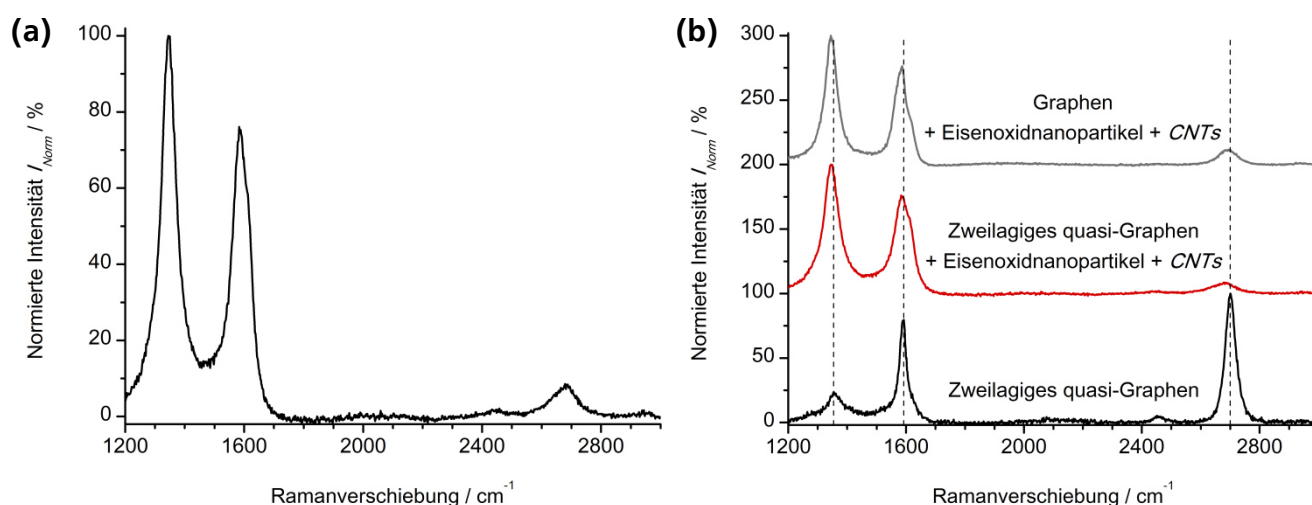


Abbildung III.40 Charakterisierung des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem *q*-Graphen. Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. (a) Repräsentatives Ramanspektrum des funktionalisierten Chemoresistors. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von unbehandeltem DZG sowie mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisiertem DZG beziehungsweise Graphen. Das Spektrum von Graphen bezieht sich auf die Funktionalisierung aus Kapitel II.4.3 an vorwiegend einlagigem *q*-Graphen auf SiO_2/Si .

In Tabelle III.4 sind die zugehörigen Daten der einzelnen Spektren aufgeführt. Die Synthese der Kohlenstoffnanoröhren wird bei grundsätzlich identischen Banden an den Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen deutlich.

Tabelle III.4 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Funktionalisierung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen mit Kohlenstoffnanoröhren (Anregungswellenlänge: 514 nm). Vergleichend sind die Daten für das unbehandelte DZG und für funktionalisiertes Graphen / *q*-Graphen aus Kapitel II.4.3 aufgeführt, das nach einem einzelnen Transfer-schritt erhalten wurde.

Analysierte Struktur	Position / cm^{-1}			Intensitätsverhältnis	
	D-Bande	G-Bande	G'-Bande	I_D / I_G	$I_{G'} / I_G$
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen	1348 +/- 1	1587 +/- 4	2700 +/- 3	0,2 +/- 0,1	1,1 +/- 0,3
+ Eisenoxid-NPs und CNTs	1350 +/- 2	1585 +/- 2	2693 +/- 5	1,3 +/- 0,1	0,2 +/- 0,1
quasi-Graphen + Eisenoxid-NPs und CNTs	1346 +/- 2	1588 +/- 2	2694 +/- 8	1,4 +/- 0,2	0,3 +/- 0,2

Ergänzend zur Methode der Ramanspektroskopie werden die funktionalisierten Chemoresistoren im Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich eines Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Das ungeordnete Wachstum der *CNTs* ähnelt dabei der Synthese auf Substraten aus Siliciumdioxid/Silicium (Abbildung III.41).

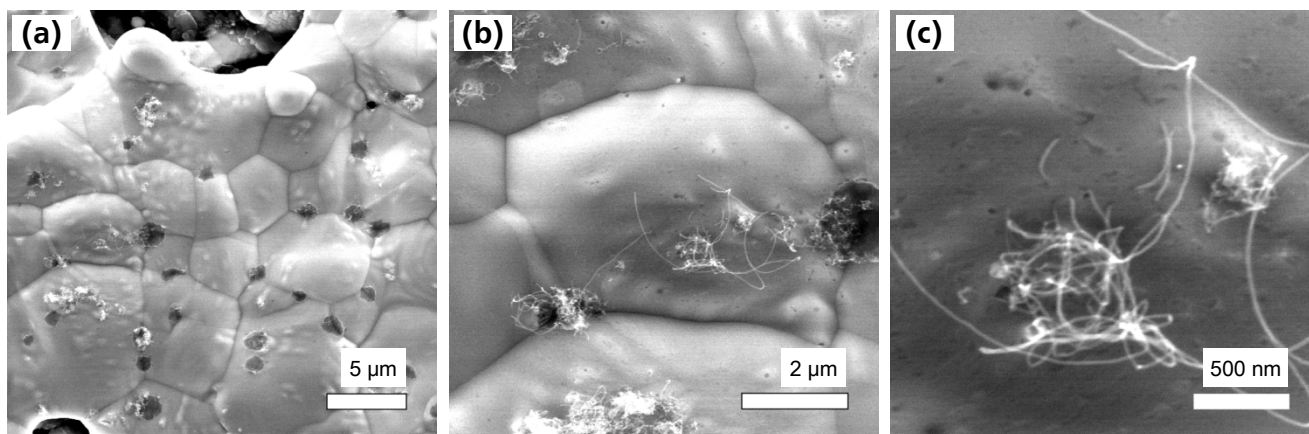


Abbildung III.41 Charakterisierung des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen im Rasterelektronenmikroskop.

Beim Vergleich der äußeren Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren lässt sich abermals eine Übereinstimmung zur Synthese auf SiO_2/Si nachweisen. Sowohl der Mittelwert des Durchmessers samt Standardabweichung sowie der kleinste und größte aller gemessenen Werte stimmen mit den Daten aus Kapitel II.4.3 überein (Tabelle III.5).

Tabelle III.5 Gegenüberstellung des Außendurchmessers von Kohlenstoffnanoröhren, welche an mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem quasi-Graphen beziehungsweise diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen synthetisiert wurden. Die Auswertung erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie. Neben dem Mittelwert samt Standardabweichung sind der kleinste und größte aller gemessenen Durchmesser angegeben.

Analysierte Struktur	Außendurchmesser Kohlenstoffnanoröhren / nm		
	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Eisenoxid-NPs und CNTs auf Sensorsubstrat	18 +/- 5	11	34
quasi-Graphen + Eisenoxid-NPs und CNTs auf SiO_2/Si	16 +/- 5	10	30

Abschließend erfolgt ein Nachweis der Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffnanoröhren und der darunter liegenden Schichtstruktur aus defektbehaftetem quasi-Graphen. Die Ergebnisse des vorausgegangenen Abschnittes belegen einen ausnahmslos negativen Einfluss der Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln auf die sensorische Rückmeldung des Chemoresistors. Sollten die Nanopartikel die synthetisierten CNTs von der leitenden Schichtstruktur isolieren, könnten an die Kohlenstoffnanoröhren adsorbierende Analytmoleküle nicht detektiert werden. Jedoch besteht aufgrund des unregelmäßigen, horizontalen Wachstums der CNTs über das quasi-Graphen die Möglichkeit von π - π -Wechselwirkungen zwischen den sp^2 -hybridisierten Strukturen. Eine derartige Wechselwirkung lässt sich mit den beobachteten sprunghaften Änderungen im elektrischen Widerstand des funktionalisierten Chemoresistors erklären (Abbildung III.42). Diese charakteristisch bei den mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Sensoren auftretenden, unregelmäßigen Sprünge können sowohl im Inertgas als auch beim Einstrom von Analytgas detektiert werden. Sie beschränken sich aber auf eine Messtemperatur von 200 °C. Die Veränderung kann dabei in einer Steigerung, aber auch in einem Absinken der relativen Widerstandsänderung resultieren, einhergehend mit der Ausbildung und dem Bruch einer π - π -Wechselwirkung. Durch thermisch induzierte Bewegungen bilden die CNTs eine energetisch günsti-

gere Struktur aus, wobei sich die Wechselwirkungen mit quasi-Graphen verändern. Im Verlauf der unterschiedlichen Messungen treten derartige Sprünge deshalb auch immer seltener auf. In Abbildung III.42 ist ein Beispiel für den sprunghaften Anstieg der Rückmeldung bei einer Temperatur von 200 °C und einer Exposition mit 50 ppm Schwefeldioxid dargestellt. Der Unterschied im absoluten elektrischen Widerstand liegt mit $\sim 20 \Omega$ bei einer prozentualen Veränderung der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ von $\sim 2 \%$.

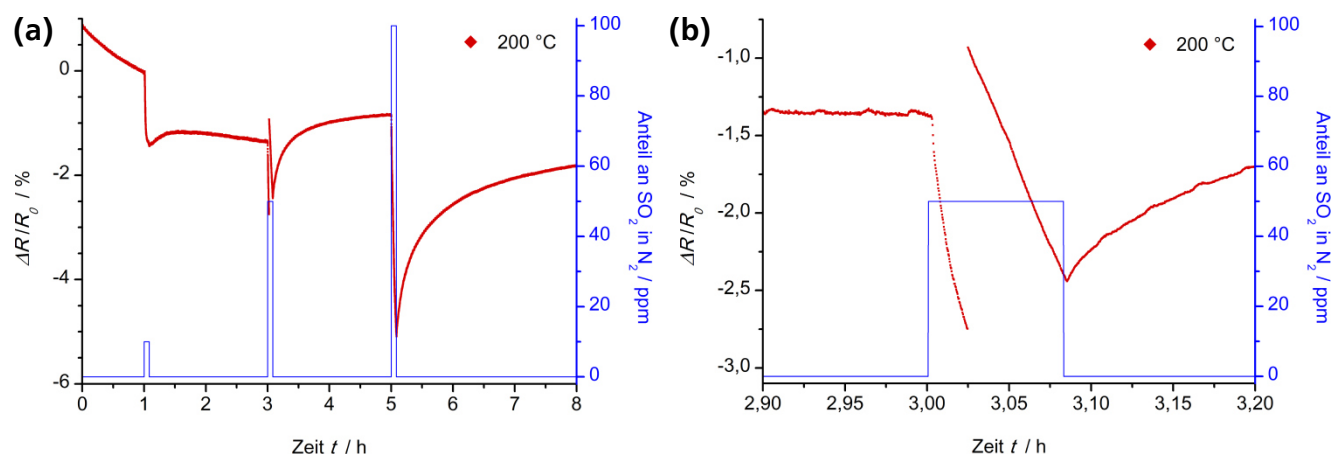


Abbildung III.42 Beispiel für eine sprunghafte Widerstandsänderung, wie sie charakteristisch an Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen auftritt, die mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisiert wurden (N_2 / 200 °C / Expositionszeit: 5 min). (a) Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit 10, 50 und 100 ppm SO_2 . (b) Vergrößerter Ausschnitt des Intervalls mit 50 ppm SO_2 .

Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften erfolgt analog zu den vorherigen Abschnitten in Abhängigkeit von der Temperatur des funktionalisierten Chemoresistors.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften (30 °C)

Die Charakterisierung bei einer Temperatur von 30 °C beginnt mit der Untersuchung der dynamischen Sensorrückmeldung für steigende Anteile an Analytgas in Intervallen zu je fünf Minuten. In Abbildung III.43 sind die Verläufe der relativen Widerstandsänderung sowie die zugehörigen Kalibrierkurven für das jeweilige Analytgas dargestellt. Für einen direkten Vergleich sind zusätzlich sowohl die Verläufe des unbehandelten Chemoresistors aus DZG als auch des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Sensors aufgetragen. Während bei der Exposition mit Ammoniak und Schwefeldioxid die relative Widerstandsänderung auf oder unter dem Niveau des nur mit Nanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors liegt, wird für Stickstoffdioxid eine deutliche Steigerung in der Sensorrückmeldung detektiert. Das sehr schnelle Ansprechverhalten in den ersten Sekunden des Intervalls mit 10 ppm NO_2 resultiert in einer relativen Widerstandsänderung, die nach einer Exposition von fünf Minuten sogar die Werte des unbehandelten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen um fast 100 % übertrifft. In den anschließenden Intervallen fällt die Rückmeldung des unbehandelten Chemoresistors jedoch größer aus und liegt beim Intervall mit 100 ppm NO_2 wieder über dem Wert des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten DZGs. Für die Analytgas NH_3 und SO_2 ist die sensorische Rückmeldung dagegen schon in Relation zu dem mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistor geringer. Die Differenz in den Werten für $\Delta R/R_0$ wird dabei für größere Anteile an Analytgas noch deutlicher.

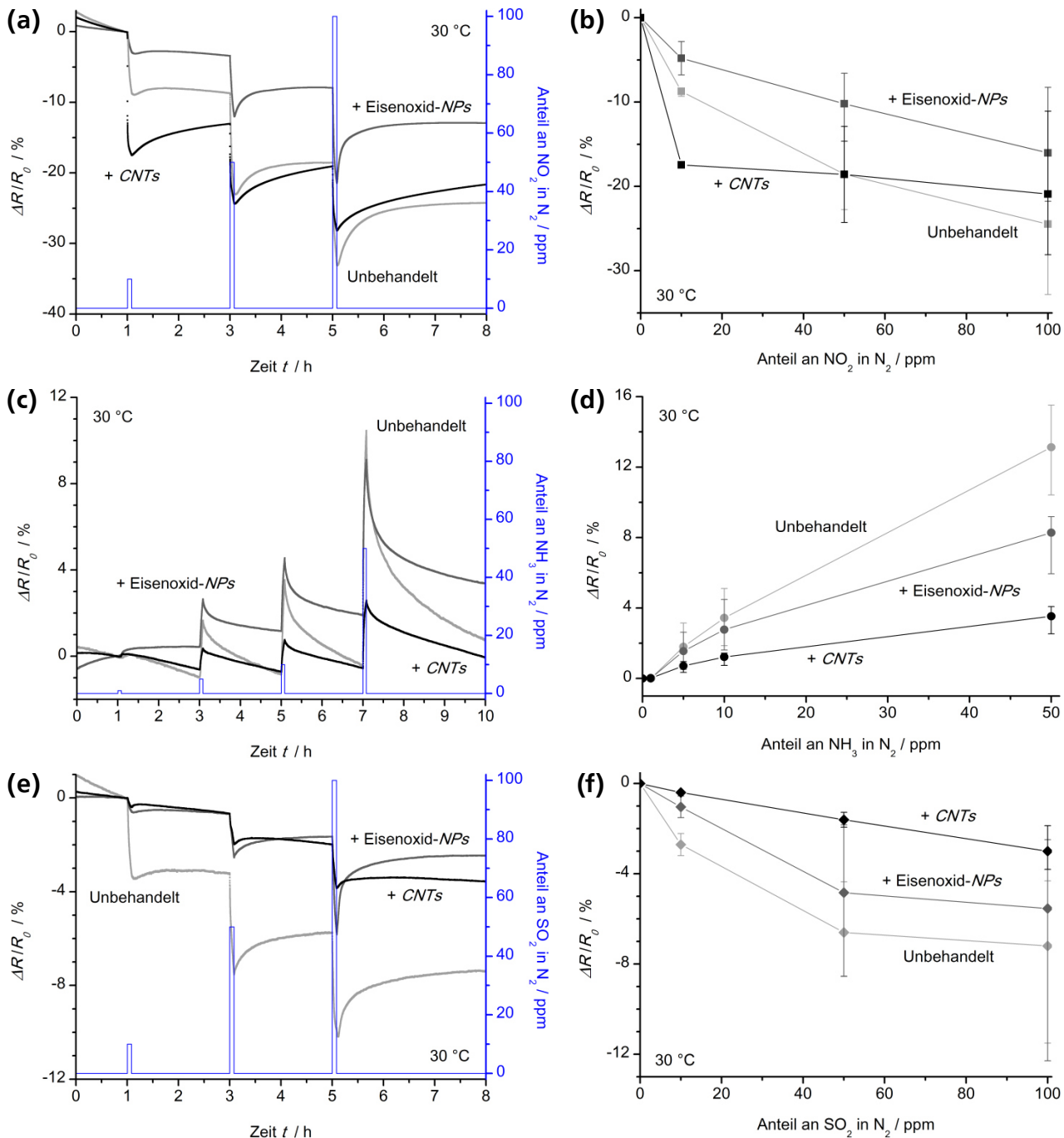


Abbildung III.43 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemosensors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemosensors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50 und 100 ppm NO_2 , (c) 1, 5, 10 und 50 ppm NH_3 , (e) 10, 50 und 100 ppm SO_2 . Kalibrierkurven für (b) NO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm, (d) NH_3 im Bereich von 1 – 50 ppm, (f) SO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm.

Mit Ausnahme des verbesserten Ansprechverhaltens für Stickstoffdioxid lässt sich kein positiver Einfluss durch die Funktionalisierung mit Kohlenstoffnanoröhren nachweisen. Die größere Oberfläche der sensorisch aktiven Struktur durch die CNTs spiegelt sich nicht in der sensorischen Rückmeldung wider. Daher werden die Messungen bei einer Temperatur von 30 °C mit einem einstündigen Intervall und bei Exposition mit dem maximalen Anteil an Analytgas wiederholt (Abbildung III.44).

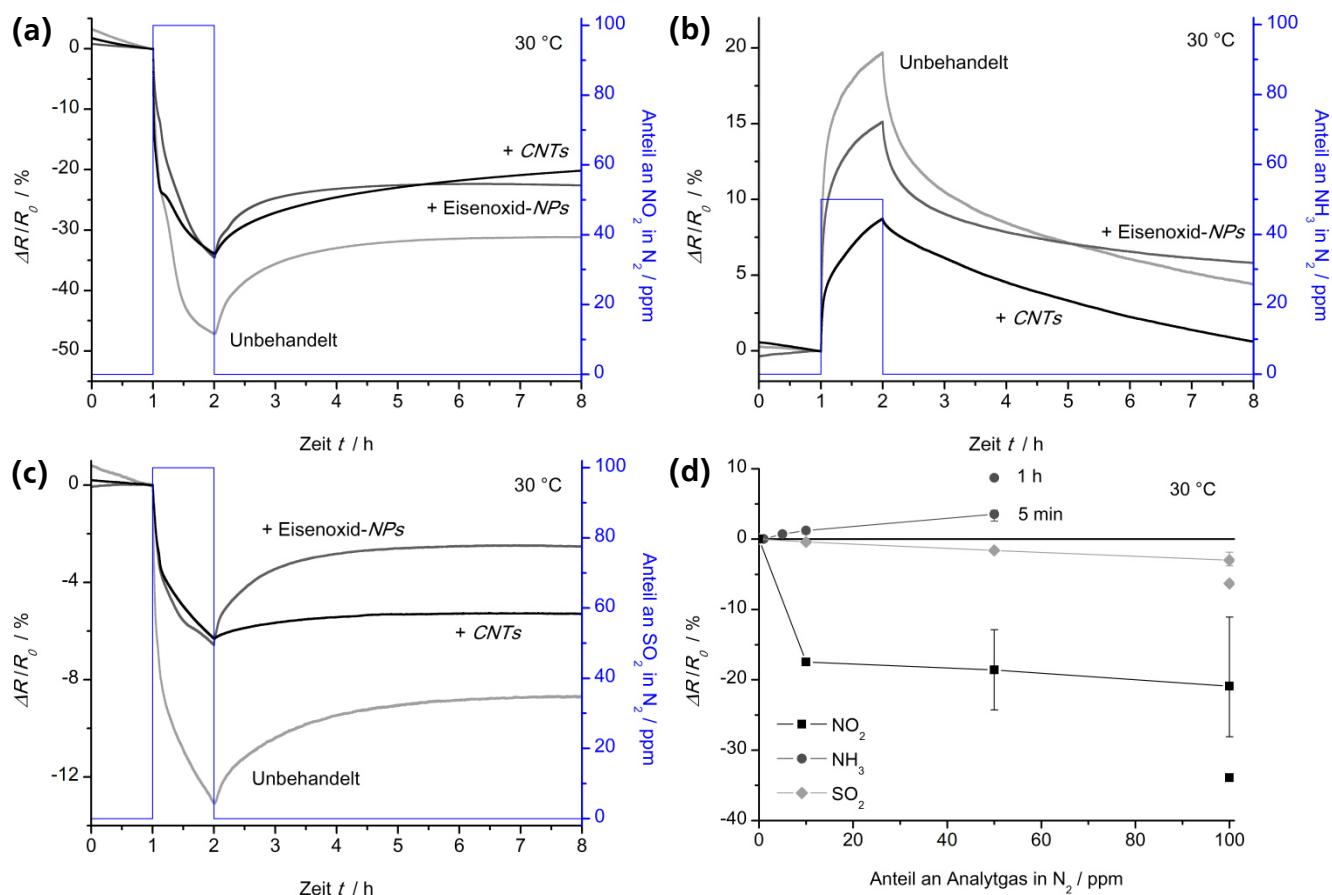


Abbildung III.44 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N₂ / 30 °C / Expositionszeit: 1 h). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO₂, (b) 50 ppm NH₃, (c) 100 ppm SO₂. (d) Kalibrierkurven für die Analytgasen NO₂, NH₃ und SO₂ bei einer Expositionszeit von 5 min mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Auch mit zunehmender Anzahl adsorbierender Analytgas-moleküle wird kein positiver Einfluss durch die vergrößerte Oberfläche der sensorisch aktiven Struktur sichtbar. Für die Analytgasen Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid liegt die relative Widerstandsänderung nach einer Exposition von einer Stunde bei den Werten der nur mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Sensoren. Auch die Verläufe insgesamt ähneln sich stark. Zu Beginn der Exposition mit Stickstoffdioxid wird das leicht verbesserte Ansprechverhalten, das bereits an der gesteigerten Rückmeldung bei Intervallen mit einer Dauer von fünf Minuten nachgewiesen wurde, bestätigt. Nach einstündiger Exposition mit dem Elektronendonator Ammoniak liegt die Sensorrückmeldung sogar nur bei ~58 % der Werte, die mit dem funktionalisierten Chemoresistor aus Eisenoxidnanopartikeln an DZG gemessen wurden.

Ergänzend wird, analog zu den anderen Chemoresistoren, der Einfluss bereits adsorbierter Analytgas-moleküle auf folgende Intervalle untersucht. Die Auswirkungen einer langsamen und unvollständigen Regeneration der sensorisch aktiven Struktur bei einer Temperatur von 30 °C sind in Abbildung III.45 anhand der dynamischen Sensorrückmeldung und des Intervallverlaufs verdeutlicht. Für die Analytgasen Stickstoffdioxid und Ammoniak stellt sich dabei ein nahezu konstanter Wert ein, wogegen bei wiederholter Exposition mit Schwefeldioxid ein deutlicher Anstieg sichtbar wird. Die zwar langsam aber kontinuierlich verlaufende Regeneration des Sensormaterials für NO₂ und NH₃ gleicht die Veränderung in der Widerstandsänderung des folgenden Intervalls aus. Bei Exposition mit SO₂ ist die

Rückführung auf den Grundwiderstand dagegen vernachlässigbar gering, wodurch eine von Intervall zu Intervall größere Abnahme im elektrischen Widerstand des Sensors detektiert wird.

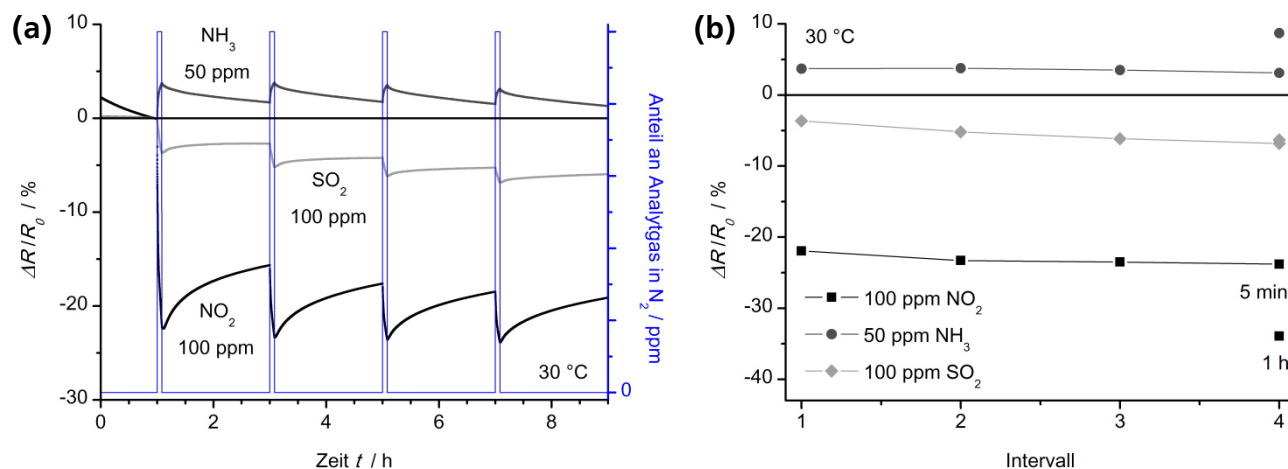


Abbildung III.45 Dynamische Sensorrückmeldung und Intervallverlauf des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30°C / Expositionszeit: 5 min). (a) Dynamische Sensorrückmeldung für vier Intervalle mit einem konstanten Anteil von 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 (separate Messungen). (b) Intervallverlauf für die Analytgasarten NO_2 , NH_3 und SO_2 mit Vergleichswerten für eine Expositionszeit von 1 h.

Der erwartete positive Einfluss der vergrößerten Oberfläche des Sensormaterials durch die synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren auf der defektbehafteten Schichtstruktur aus quasi-Graphen konnte bei einer Temperatur von 30°C nicht nachgewiesen werden. Speziell bei längerer Expositionsdauer mit größeren Anteilen an Analytgas ähneln die Verläufe stark dem nur mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistor oder fallen sogar noch schlechter aus. Dies deutet auf eine bevorzugte Adsorption an diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen hin, auf dem durch die Nanopartikel weiterhin potentielle Adsorptionsstellen besetzt sind. Auch die Adsorption von Analytgas molekülen an Kohlenstoffnanoröhren, welche nicht mit dem defektbehafteten quasi-Graphen in Kontakt stehen, würde sich negativ auf die sensorische Rückmeldung auswirken. Im folgenden Abschnitt werden die Messungen im Temperaturbereich von $100 - 200^\circ\text{C}$ durchgeführt, um einen Einfluss der Temperatur auf die Adsorption der Analytgas moleküle an der Kompositstruktur zu untersuchen.

Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften ($30 - 200^\circ\text{C}$)

Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften erfolgt übereinstimmend mit den anderen Chemoresistoren im Bereich von $30 - 200^\circ\text{C}$. In Abbildung III.46 sind die Ergebnisse für die Analytgasarten Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid wiedergegeben und den Verläufen der nur mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Sensoren gegenübergestellt. Für eine bessere Übersicht ist die dynamische Sensorrückmeldung des unbehandelten DZGs nicht aufgetragen. Ein entsprechender Vergleich erfolgt anschließend anhand der Kalibrierkurven. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 200°C steigert sich die sensorische Rückmeldung verglichen zu dem nur mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten DZG deutlich. Unabhängig vom Analytgas und dem jeweiligen Anteil verbessert sich die relative Widerstandsänderung. Die erhöhte Oberfläche durch das ungeordnete Netzwerk an Kohlenstoffnanoröhren auf der Schichtstruktur aus defektbehaftetem quasi-Graphen resultiert in einer gesteigerten Anzahl adsorbierter Analytgas moleküle. Da ein positiver Einfluss der Funktionalisierung

erst bei höheren Temperaturen auftritt, müssen die potentiellen Adsorptionsplätze an den CNTs verglichen mit denen am defektbehafteten *q*-Graphen energetisch ungünstiger sein.

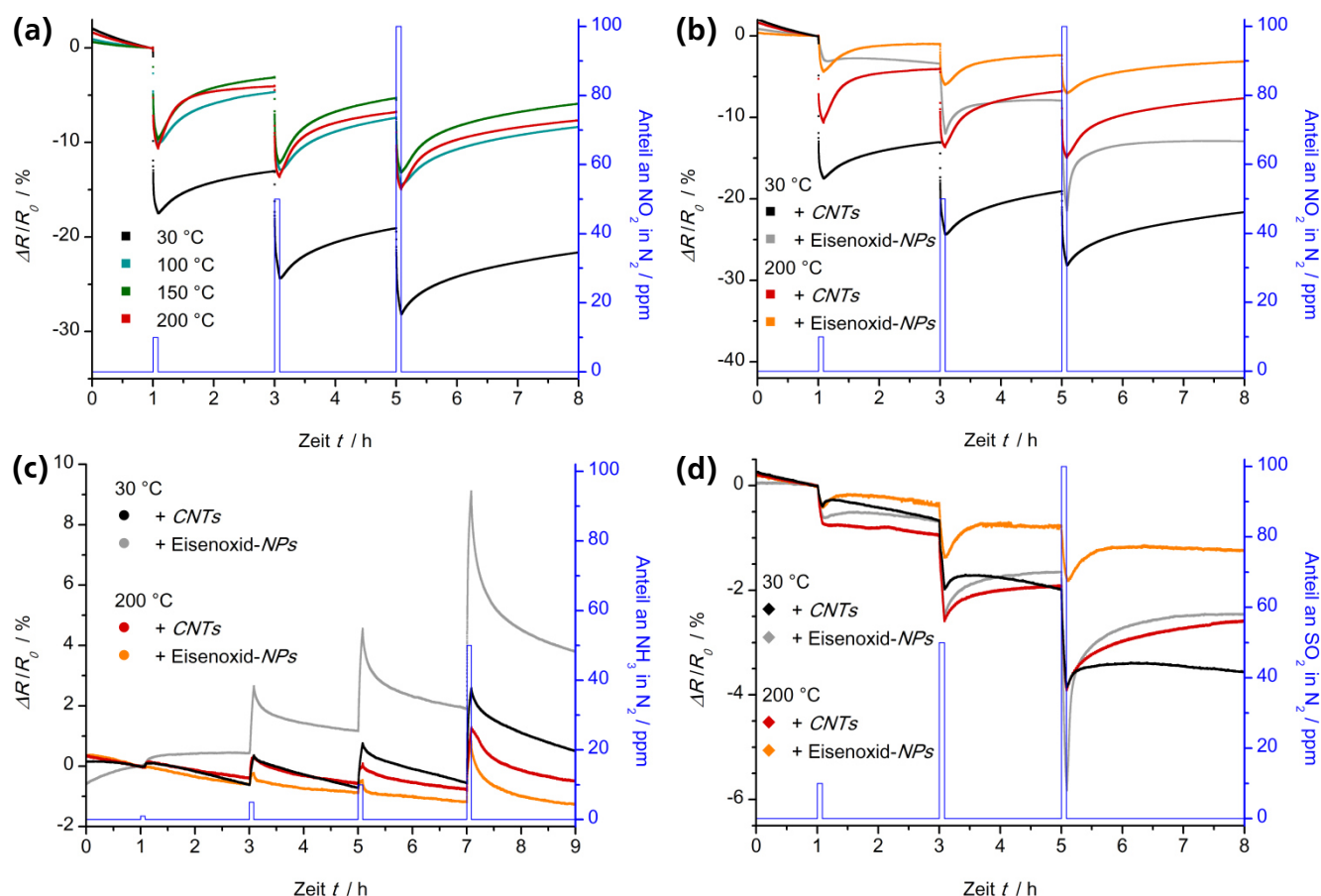


Abbildung III.46 Dynamische Sensorrückmeldung des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem *q*-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Verläufe des nur mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a)/(b) 10, 50 und 100 ppm NO_2 , (c) 1, 5, 10 und 50 ppm NH_3 , (d) 10, 50 und 100 ppm SO_2 .

Für eine ergänzende Gegenüberstellung mit dem unbehandelten Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen sind in Abbildung III.47 die Kalibrierkurven aufgetragen. Die sensorische Rückmeldung bei einer Temperatur von 200 °C übertrifft zwar unabhängig vom Analytgas den mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Sensor, jedoch liegen die Werte für $\Delta R/R_0$ unterhalb des unbehandelten Chemoresistors aus DZG. Eine Ausnahme bildet jedoch die Exposition mit geringen Anteilen an Ammoniak im Bereich bis 10 ppm. Die relative Widerstandsänderung liegt hierbei auf dem Niveau des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen oder sogar minimal darüber. Mit höheren Anteilen fällt die Rückmeldung dagegen wieder unter den Wert des unbehandelten DZGs. Die Detektion von NH_3 im Bereich von *parts per billion* könnte über den mit CNTs funktionalisierten Sensor daher deutlich effektiver sein. Dies sollte sich in einer verbesserten Nachweisgrenze widerspiegeln, die im anschließenden Abschnitt III.4.7 berechnet wird. Die Temperaturkurve verläuft qualitativ betrachtet in Übereinstimmung mit den anderen Chemoresistoren. Mit steigender Temperatur resultiert die begünstigte Desorption des Analytgas in einer verringerten sensorischen Rückmeldung. Für das Analytgas Stickstoffdioxid wird der charakteristische leichte Anstieg der Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 200 °C verglichen mit dem Bereich von 100 – 150 °C sichtbar.

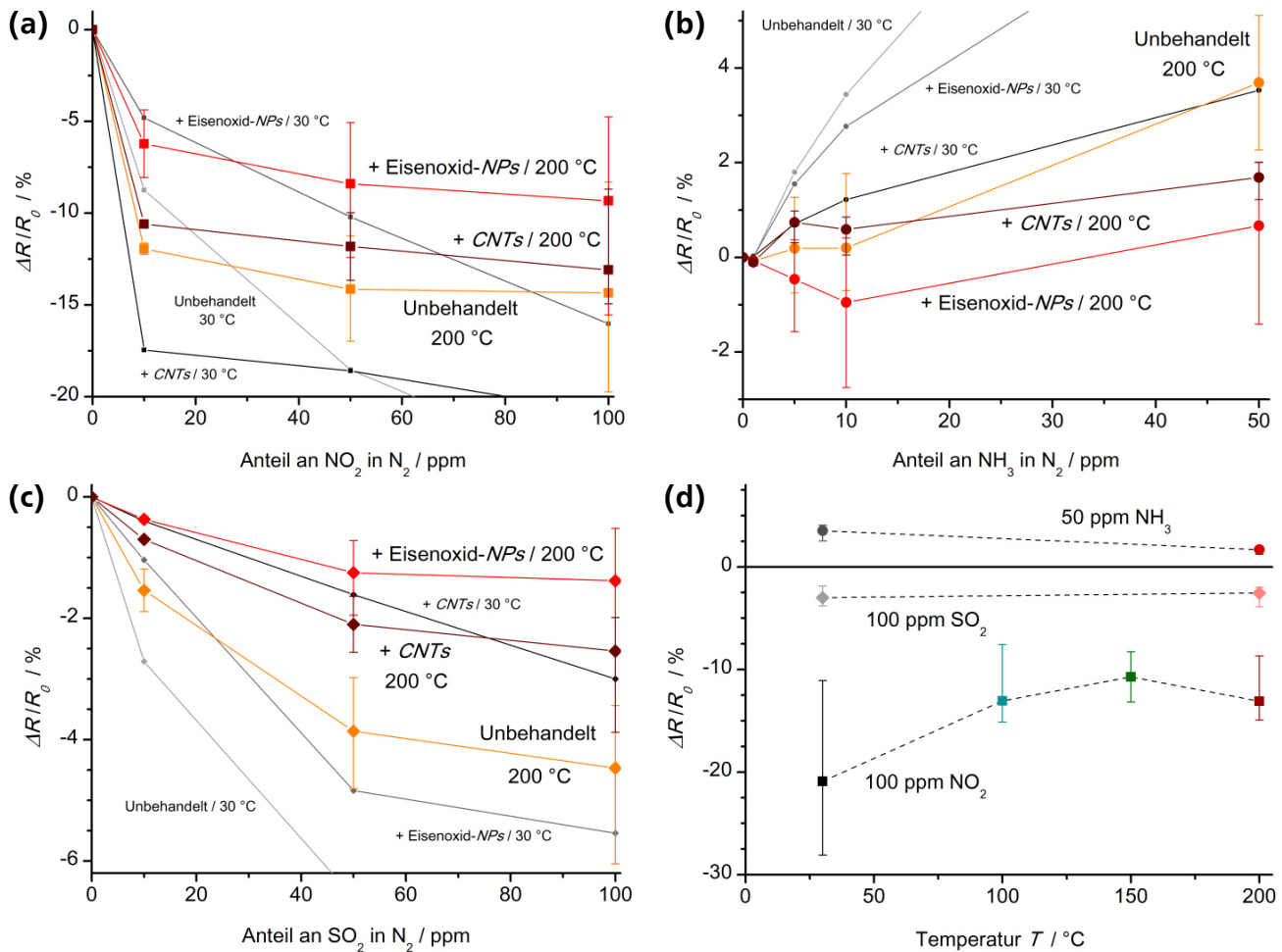


Abbildung III.47 Kalibrier- und Temperaturkurven des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Zusätzlich sind die Werte des unbehandelten und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Kalibrierkurven für (a) NO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm, (b) NH_3 im Bereich von 1 – 50 ppm, (c) SO_2 im Bereich von 10 – 100 ppm. (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 .

Wie in den vorherigen Abschnitten wird die Temperaturabhängigkeit der sensorischen Rückmeldung auch für ein einstündiges Intervall mit maximalem Anteil an Analytgas untersucht. In Abbildung III.48 ist die dynamische Sensorrückmeldung von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen sowie des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus DZG dem mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Sensor gegenübergestellt. In Übereinstimmung zu den kürzeren Expositionszeiten liegt die relative Widerstandsänderung nach einer Stunde zwar über den Werten des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors, jedoch deutlich unter den Werten des unbehandelten Sensors aus DZG. Für den mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistor stellt sich bei der Exposition mit 50 ppm Ammoniak zudem ein Maximum bei einer Messtemperatur von 200 °C ein. Die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ liegt mit $\sim 3,3$ % bei nur 69 % des Wertes, der mit dem unbehandelten Chemoresistor aus DZG erreicht wird.

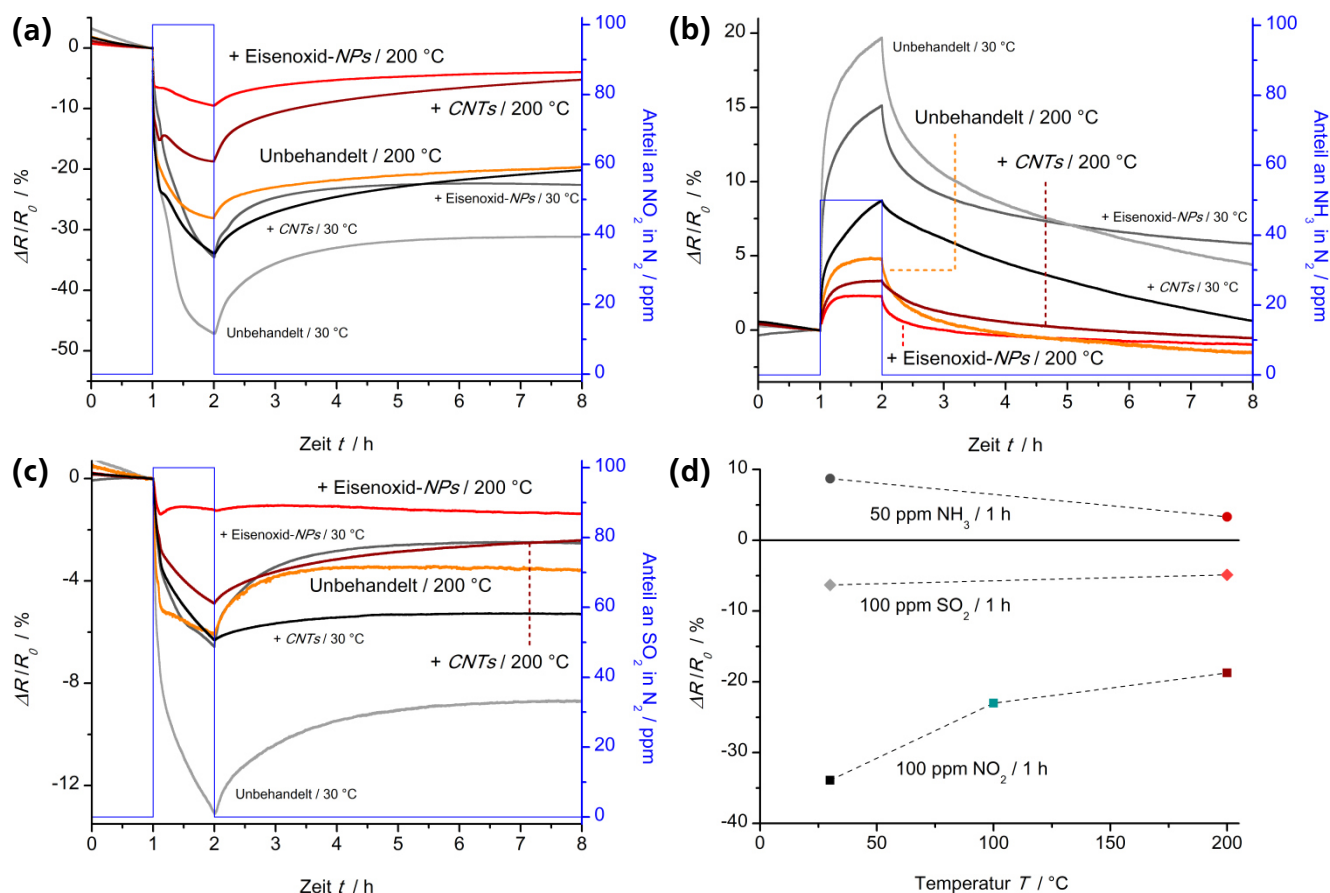


Abbildung III.48 Dynamische Sensorrückmeldung und Temperaturkurven des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Zusätzlich sind die Verläufe des unbehandelten und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aus DZG aufgetragen. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 100 ppm NO_2 , (b) 50 ppm NH_3 , (c) 100 ppm SO_2 . (d) Temperaturkurven für eine Exposition mit 100 ppm NO_2 , 50 ppm NH_3 und 100 ppm SO_2 .

Im letzten Abschnitt zur Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften erfolgt eine detaillierte Untersuchung mit dem Analytgas Ammoniak. Der Fokus liegt dabei speziell auf den niedrigeren Anteilen bis 10 ppm, die bei einer Temperatur von 200 °C effektiver mit der Kompositstruktur nachgewiesen werden können.

Adsorptionsmodell zur qualitativen Interpretation der sensorischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der dynamischen Sensorrückmeldung des mit Kohlenstoffnanoröhren und Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors bei einstündiger Exposition mit niedrigen Anteilen an Ammoniak sind in Abbildung III.49 dargestellt. Wie erwartet steigt die relative Widerstandsänderung mit zunehmendem Anteil an Ammoniak sowohl bei einer Temperatur von 30 °C als auch 200 °C an. Für eine Temperatur von 200 °C wird dabei in Übereinstimmung zu den anderen Chemoresistoren ein zweistufiger Verlauf der Adsorption nachgewiesen, der auf energetisch unterschiedliche Adsorptionsstellen zurückgeführt werden kann. Die zusätzlich an der Oberfläche der Schichtstruktur vorhandenen Kohlenstoffnanoröhren, die nachweislich den elektrischen Widerstand des Sensormaterials beeinflussen, verändern diesen Verlauf der Rückmeldung nicht. Wie bereits in Abschnitt III.4.3 erwähnt, gründet der postulierte Mechanismus auf einem stark vereinfachten Modell für die Adsorption. Erwartungsgemäß adsorbieren die Analytmoleküle gleichzeitig am defektbehafteten quasi-Graphen

und den Kohlenstoffnanoröhren, wodurch sich die Effekte überlagern. Da sich die Strukturen des quasi-Graphens und der *CNTs* aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff jedoch nicht grundlegend unterscheiden, sollte auch die Adsorption der Analytgas-moleküle weitgehend identisch verlaufen.

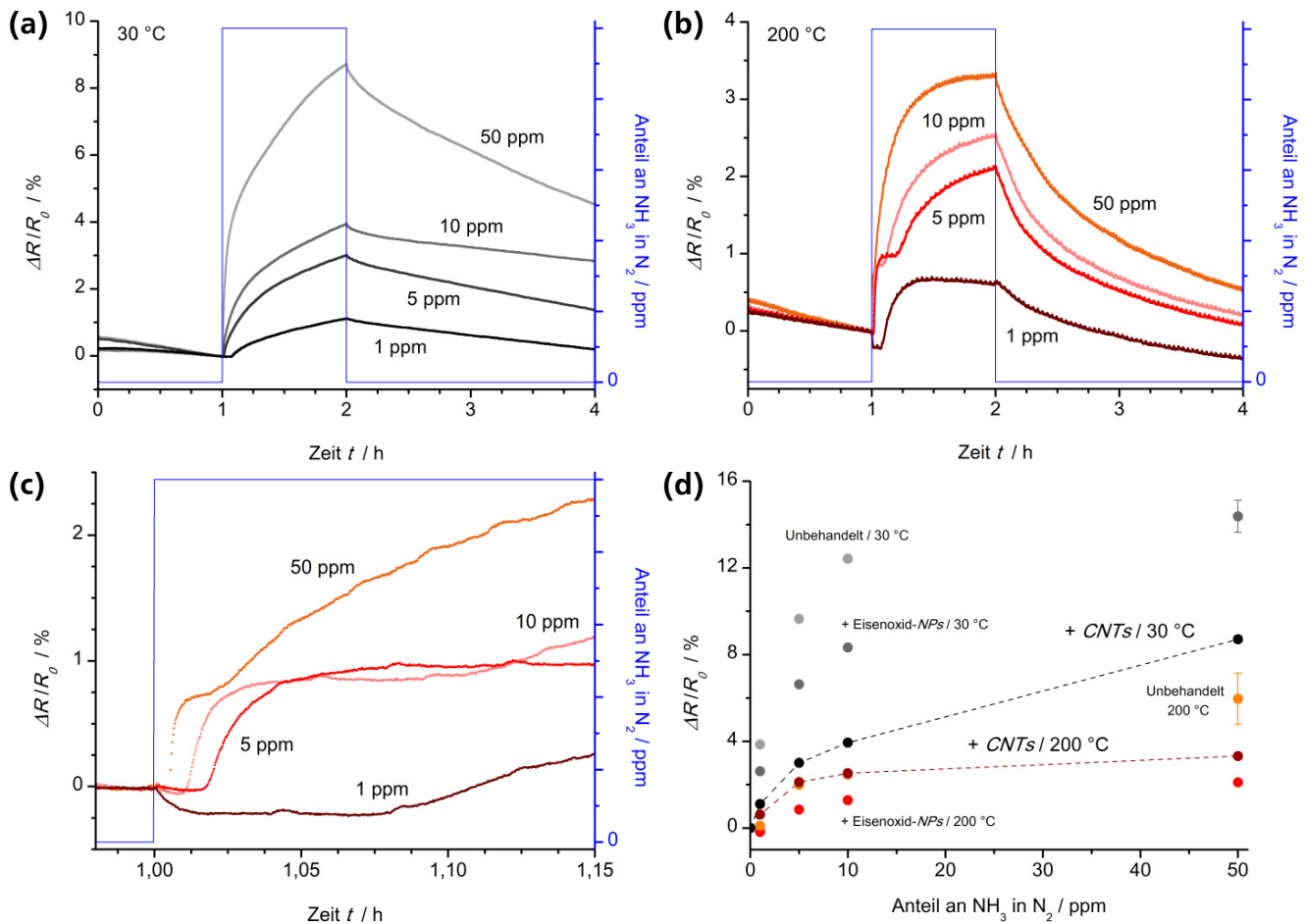


Abbildung III.49 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit 1 – 50 ppm NH_3 und einer Temperatur von (a) 30 °C, (b) 200 °C. (c) Vergrößerter Ausschnitt vom Beginn des Intervalls bei einer Temperatur von 200 °C. (d) Kalibrierkurven für das Analytgas NH_3 im Bereich von 30 – 200 °C. Zusätzlich sind Vergleichswerte des unbehandelten und mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistors aufgetragen.

In den gegenübergestellten Kalibrierkurven in Abbildung III.49d wird abermals eine zu unbehandeltem *DZG* vergleichbare beziehungsweise leicht verbesserte Sensorrückmeldung des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Sensors im Bereich von 1 – 10 ppm NH_3 sichtbar. Die Zunahme in der relativen Widerstandsänderung durch die Funktionalisierung mit *CNTs* ist folglich unabhängig von der Dauer der Exposition.

Zusammenfassend fällt der Effekt der Funktionalisierung mit Kohlenstoffnanoröhren vergleichsweise gering aus. Zwar zeigen die Chemoresistoren bei einer Temperatur von 200 °C eine verbesserte Rückmeldung gegenüber den nur mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Sensoren, jedoch erreicht die Widerstandsänderung, abgesehen von bestimmten Parametern, nie die Werte des unbehandelten *DZGs*. Ein Grund hierfür könnte die zu geringe Anzahl an *CNTs* auf dem diskontinuierlichen quasi-Graphen sein. Durch das Abscheiden einer erhöhten Anzahl an Katalysatorpartikeln, bei gleichzeitiger Ausbildung einer kontinuierlichen Verbindung zwischen den beiden Elektroden über die Bruchstücke,

könnte die Menge an *CNTs* und damit deren Einfluss drastisch gesteigert werden. Hierbei besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Schichtstruktur aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen während der Synthese der Kohlenstoffnanoröhren unterbrochen wird. Das in *Kapitel II.4.3* postulierte Modell zum Wachstum der *CNTs* basiert auf einem lokalen Abbau von quasi-Graphen an den Eisenoxidnanopartikeln. Eine nachgestellte Synthese der *CNTs* ohne Kohlenstoffvorläufer an einem identisch zum vorherigen Abschnitt mit Nanopartikeln funktionalisierten Chemoresistor resultierte in einer derartigen Unterbrechung der sensorisch aktiven Schichtstruktur. An dem vor der thermischen Behandlung funktionsfähigen Chemoresistor konnte anschließend kein elektrischer Widerstand mehr gemessen werden.

Ein weiterer Grund für den geringen Einfluss der Kohlenstoffnanoröhren könnte die fehlende Wechselwirkung zwischen einem Großteil der *CNTs* und dem defektbehafteten quasi-Graphen sein. Alle Analyt-gasmoleküle, die an Kohlenstoffnanoröhren ohne eine Verbindung zur Schichtstruktur aus *DZG* adsorbieren, werden nicht detektiert. So verringert sich die sensorische Rückmeldung verglichen mit dem unbehandelten Chemoresistor, an dem alle adsorbierten Gasmoleküle den Widerstand der Schichtstruktur beeinflussen. Die mit *CNTs* funktionalisierten Sensoren sind aber dem diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphen für die Detektion geringer Anteile an Ammoniak bei einer Temperatur von 200 °C vorzuziehen. Die leichte Verbesserung der Rückmeldung für Anteile von 1 – 10 ppm NH_3 könnte im Bereich von *parts per billion* noch deutlicher ausfallen. Auch geringe Anteile an NO_2 lassen sich bei einer Temperatur von 30 °C und bei kurzer Expositionsdauer effektiver nachweisen.

III.4.7 Sensorische Kenngrößen

Die Bestimmung sensorischer Kenngrößen dient dem Vergleich der einzelnen Chemoresistoren untereinander sowie einer Gegenüberstellung mit Literaturdaten vergleichbarer Strukturen. Im Folgenden werden (insofern möglich) die Ansprech- und Erholzeiten der Sensoren ermittelt, als auch die Nachweisgrenzen für unterschiedliche Temperaturen und Expositionszeiten berechnet. Der Vergleich der charakteristischen Kenngrößen mit der Literatur bildet den letzten Abschnitt dieses Kapitels.

Ansprech- und Erholzeiten bei Exposition mit Ammoniak

Die Bestimmung der Ansprechzeit $t_{90, \text{Anspr}}$ ist nur bei der Einstellung eines chemischen Gleichgewichts zwischen adsorbierenden und desorbierenden Spezies, gleichbedeutend mit einer konstanten sensorischen Rückmeldung, möglich. Da die untersuchten Chemoresistoren jedoch fast ausschließlich einen sich stetig verändernden Widerstand vorweisen, beschränkt sich der Nachweis auf wenige Messungen. Gleiches gilt für die Erholzeit $t_{90, \text{Erhol}}$ für deren Bestimmung eine komplette Regeneration der sensorisch aktiven Schichtstruktur notwendig wäre. Da die hergestellten Chemoresistoren aufgrund ihres Aufbaus eine langsame und häufig unvollständige Regeneration im untersuchten Temperaturbereich vorweisen, können auch hierfür nur wenige Messungen ausgewertet werden. Für die einstündige Exposition mit 50 ppm Ammoniak bei einer Temperatur von 200 °C ist jedoch für alle Sensoren ein Nachweis der Kenngrößen und damit eine Gegenüberstellung der Werte möglich. In Abbildung III.50 ist neben der relativen Widerstandsänderung für alle vier analysierten Chemoresistoren auch ein normierter Widerstandsverlauf dargestellt, an dem die Ansprechzeiten direkt abgelesen werden können.

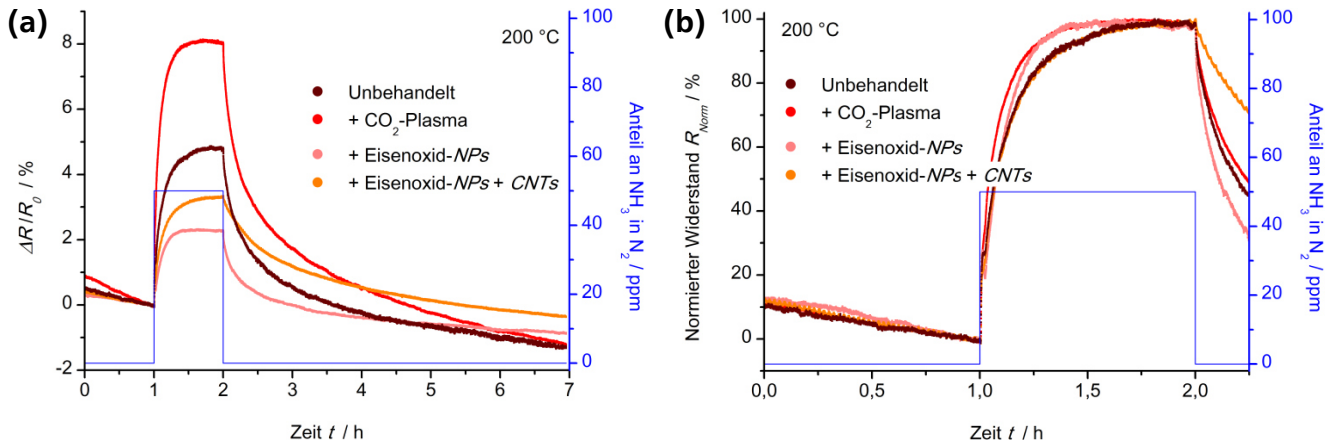


Abbildung III.50 Gegenüberstellung des Ansprech- und Erholverhaltens von unbehandelten sowie funktionalisierten Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen bei Exposition mit 50 ppm NH_3 (N_2 / 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Die Funktionalisierung erfolgte im Kohlenstoffdioxidplasma, mit Eisenoxidnanopartikeln und mit Kohlenstoffnanoröhren. (a) Dynamische Sensorrückmeldung und (b) normierter Widerstandsverlauf, wobei der Grundwiderstand R_0 auf 0 % und das Maximum der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ auf 100 % gesetzt wird.

Die Ergebnisse für die Ansprech- und Erholzeiten der einzelnen Chemoresistoren sind in Tabelle III.6 zusammengefasst. Die im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen besitzen die kürzeste Ansprechzeit mit ~ 14 min bei gleichzeitig größter Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ von ~ 8 %. Die kürzeste Erholzeit mit ~ 35 min weist der mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierte Sensor vor, wobei dies auf die geringste relative Widerstandsänderung von nur 2,2 % zurückzuführen ist. Die Erholzeit des im *rf*-Plasma funktionalisierten Chemoresistors liegt nach einer viermal höheren Rückmeldung dagegen bei fast 100 Minuten.

Tabelle III.6 Ansprech-/Erholzeiten von unbehandelten und funktionalisierten Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen bei Exposition mit 50 ppm NH_3 (N_2 / 200 °C / Expositionszeit: 1 h). Die Funktionalisierung erfolgte im Kohlenstoffdioxidplasma, mit Eisenoxidnanopartikeln und mit Kohlenstoffnanoröhren. Ergänzend ist der Maximalwert der relativen Widerstandsänderung angegeben.

Typ des Chemoresistors	Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen	+ Funktionalisierung im CO_2 -Plasma	+ Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln	+ Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln und CNTs
$\Delta R/R_0$ / %	4,8	8,0	2,2	3,3
$t_{90, \text{Anspr}}$ / min (50 ppm NH_3 / 200 °C)	20,6	13,8	14,9	22,7
$t_{90, \text{Erhol}}$ / min (50 ppm NH_3 / 200 °C)	61,4	98,4	35,4	143,7

Nachweisgrenzen

Die Berechnung der Nachweisgrenze LOD erfolgt über die kleinste detektierbare relative Widerstandsänderung $(\Delta R/R_0)_{md}$, welche als der dreifache Wert der Standardabweichung der relativen Widerstandsänderung im Inertgas definiert ist (Gleichung III.3).^[460]

$$(\Delta R/R_0)_{md} = 3 \cdot \sigma(\Delta R/R_0)_{t=0,9-1,0 \text{ h}} \quad (\text{III.3})$$

mit $(\Delta R/R_0)_{md}$ Minimalwert für $\Delta R/R_0$, der zuverlässig detektiert werden kann / %
 $\sigma(\Delta R/R_0)_{t=0,9-1,0 \text{ h}}$ Standardabweichung der relativen Widerstandsänderung im Inertgas / %

Zudem muss der Verlauf der Kalibrierkurven gegen geringste Anteile an Analytgas (x_{Analyt}) modelliert werden. Hierzu wird neben linearen Adsorptionsisothermen auch das Modell einer Langmuir-Isotherme angewendet.^[483] Die zugehörigen Funktionen (f) sind in den Gleichungen III.4 und III.5 gegeben.

$$f_{linear} : \Delta R/R_0 = a \cdot x_{Analyt} \quad (III.4)$$

mit a Konstante / %
 x_{Analyt} Anteil an Analytgas in Stickstoff

$$f_{Langmuir} : \Delta R/R_0 = q \cdot [(k \cdot x_{Analyt}) / (1 + k \cdot x_{Analyt})] \quad (III.5)$$

mit q Konstante / %
 k Konstante

Während für die Erstellung der Langmuir-Isothermen alle Messpunkte der Kalibrierkurven verwendet werden, wird die lineare Isotherme nur über den Wert für den geringsten Anteil an Analytgas und den Nullpunkt erstellt (Abbildung III.51). So wird verhindert, dass der Sättigungsbereich der sensorischen Rückmeldung den Verlauf der linearen Isotherme verfälscht.

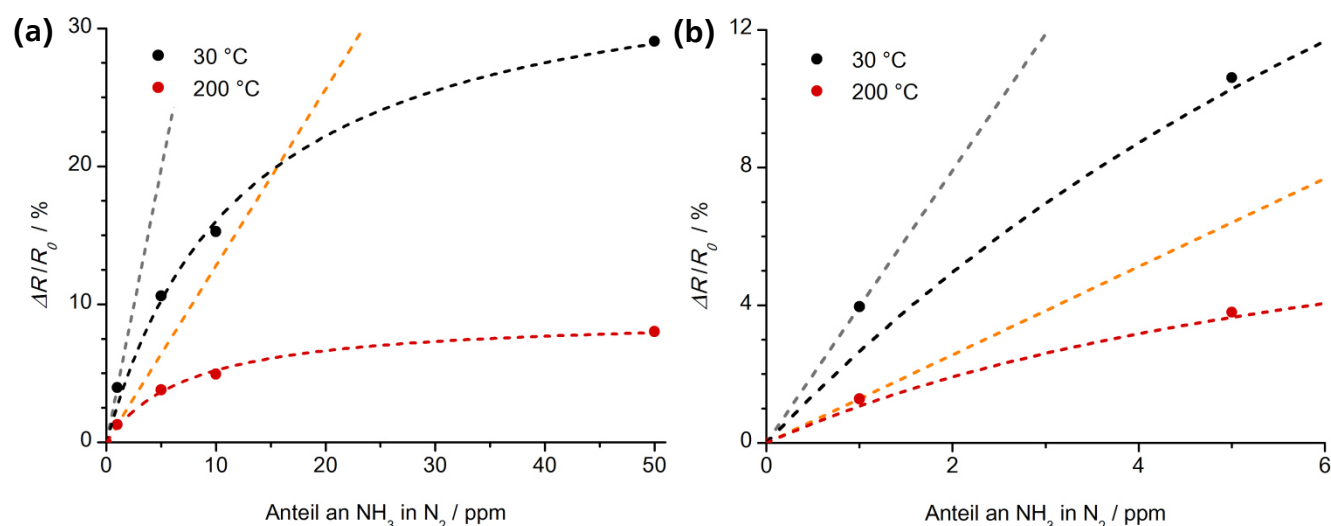


Abbildung III.51 Beispielhafter Verlauf der Kalibrierkurven mit angepassten Langmuir-Isothermen und linearen Adsorptionsisothermen zur Bestimmung der Nachweisgrenze für das Analytgas NH_3 . (a) Kalibrierkurven des im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemosensors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 1 h). (b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 0 – 5 ppm NH_3 . Während zur Erstellung der Langmuir-Isotherme alle Messpunkte der Kalibrierkurve verwendet werden, wird die lineare Isotherme nur an den Messpunkt für den kleinsten gemessenen Anteil an Analytgas angepasst.

Durch das Umstellen der Gleichungen nach dem Anteil an Analytgas sowie dem Einsetzen der kleinsten detektierbaren relativen Widerstandsänderung lässt sich der geringste nachweisbare Anteil an Analytgas und damit die Nachweisgrenze berechnen (Gleichung III.6).^[460]

$$LOD = (x_{Analyt})_{md} = f^{-1}((\Delta R/R_0)_{md}) \quad (III.6)$$

mit LOD Nachweisgrenze
 $(x_{Analyt})_{md}$ Minimalwert für x_{Analyt} , der zuverlässig detektiert werden kann
 f^{-1} inverse Funktion der linearen Adsorptionsisotherme beziehungsweise Langmuir-Isotherme

Aufgrund der genaueren Untersuchung der sensorischen Eigenschaften aller Chemoresistoren mit dem Analytgas Ammoniak ist eine eindeutige Berechnung der Nachweisgrenzen für die Expositionsdauer von einer Stunde durchführbar. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III.7 in Abhängigkeit von der Temperatur und den verwendeten Isothermen für die einzelnen Chemoresistoren gegenübergestellt. Speziell die Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma und mit Kohlenstoffnanoröhren resultiert verglichen mit den beiden anderen Sensoren in einer verbesserten Nachweisgrenze bei einer Temperatur von 200 °C. Dies bestätigt die postulierte gesteigerte Sensorrückmeldung der Kompositstruktur im Vergleich zum unbehandelten Chemoresistor aus DZG bei Exposition mit geringen Anteilen an Ammoniak. Die verminderte Widerstandsänderung des mit Eisenoxidnanopartikeln und CNTs funktionalisierten Chemoresistors bei einer Temperatur von 30 °C wirkt sich dagegen negativ auf die Kenngröße aus. Während die restlichen Sensoren übereinstimmende Nachweisgrenzen im Bereich von 20 – 30 ppb vorweisen, liegt der Wert des mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisierten Chemoresistors bei deutlich höheren Anteilen an Ammoniak. Den schlechtesten Wert für die geringste nachweisbare Widerstandsänderung $(\Delta R/R_0)_{md}$ wurde für den im *rf*-Plasma funktionalisierten Sensor bei einer Temperatur von 30 °C berechnet. Dies lässt sich auf das stärkere Rauschen des Grundwiderstands zurückführen, das wiederum aus den erzeugten Störstellen in Form von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff in der sp^2 -hybridisierten Schichtstruktur resultiert.

Tabelle III.7 Nachweisgrenzen von unbehandelten und funktionalisierten Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem *q*-Graphen bei einstündiger Exposition mit NH_3 . Die Funktionalisierung erfolgte im Kohlenstoffdioxidplasma, mit Eisenoxidnanopartikeln und mit Kohlenstoffnanoröhren. Neben den mittels Langmuir-Isothermen und linearen Isothermen bestimmten Nachweisgrenzen ist jeweils die geringste relative Widerstandsänderung angegeben, die zuverlässig detektiert werden kann.

Temperatur	30 °C				200 °C			
Typ des Chemoresistors	Diskontin., zweilagiges <i>q</i> -Graphen	+ CO ₂ -Plasma	+ Eisenoxid-nanopartikel	+ Eisenoxid-nanopartikel + CNTs	Diskontin., zweilagiges <i>q</i> -Graphen	+ CO ₂ -Plasma	+ Eisenoxid-nanopartikel	+ Eisenoxid-nanopartikel + CNTs
$(\Delta R/R_0)_{md} / \%$	$75,0 \cdot 10^{-3}$	$89,0 \cdot 10^{-3}$	$58,5 \cdot 10^{-3}$	$65,4 \cdot 10^{-3}$	$78,2 \cdot 10^{-3}$	$71,5 \cdot 10^{-3}$	$37,4 \cdot 10^{-3}$	$49,0 \cdot 10^{-3}$
$LOD_{Langmuir} / ppb NH_3 / 1 h$	27	31	29	94	199	59	146	54
$LOD_{Linear} / ppb NH_3 / 1 h$	19	22	22	59	196	56	220	79

Die Bestimmung der Nachweisgrenzen bei einer Expositionszeit von nur fünf Minuten ist zum Teil mit größeren Fehlern behaftet. Hierfür können grundsätzlich zwei Aspekte verantwortlich sein: zum einen kann die angepasste Langmuir-Isotherme von den Werten der Kalibrierkurve deutlich abweichen, zum anderen können sich die berechneten Nachweisgrenzen beider Isothermen stark unterscheiden (Abbildung III.52). Stärkere Abweichungen zwischen den berechneten Nachweisgrenzen über eine lineare Adsorptionsisotherme und eine Langmuir-Isotherme beruhen auf einer weitgehend konstanten sensorischen Rückmeldung trotz steigendem Anteil an Analytgas. Bei Annäherung an das chemische Gleichgewicht verändert sich der elektrische Widerstand nur noch geringfügig, wodurch die Kalibrierkurve einem nahezu konstanten Plateau gleicht. Die Langmuir-Isotherme fällt deswegen zu geringen Anteilen hin weitaus steiler ab und die kalkulierten Nachweisgrenzen liegen verglichen zur linearen Regression niedriger. Für eine exakte Berechnung der Nachweisgrenze wären in diesen Fällen zusätzliche Messpunkte mit geringeren Anteilen an Analytgas nötig. Die mit größeren Fehlern behafteten Werte sind daher nur als Näherungen zu betrachten und entsprechend gekennzeichnet.

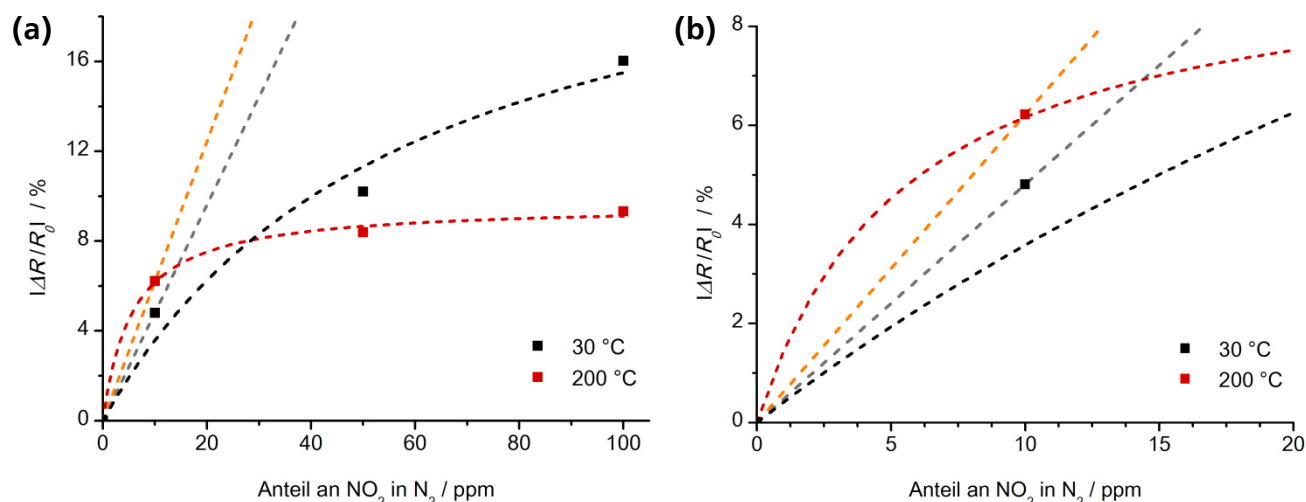


Abbildung III.52 Beispiele für angepasste Langmuir-Isothermen und lineare Adsorptionsisothermen zur Bestimmung der Nachweisgrenze, welche jedoch mit einem größeren Fehler behaftet sind. (a) Kalibrierkurven des mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemosensors aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen bei Exposition mit NO_2 (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Für die Anpassung der Langmuir-Isotherme wurde der Absolutwert der relativen Widerstandsänderung gegen den Anteil an Analytgas aufgetragen. (b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich von 0 – 20 ppm NO_2 .

In Tabelle III.8 sind die berechneten Nachweisgrenzen aller Chemosensoren für eine Expositionsdauer von fünf Minuten in Abhängigkeit von der Temperatur und den jeweiligen Isothermen zur Berechnung gegenübergestellt. Die in Klammern angegebenen Werte sind dabei, wie zuvor beschrieben, mit einem größeren Fehler behaftet und nur als Näherungen zu betrachten.

Tabelle III.8 Nachweisgrenzen für die Analytgase NO_2 , NH_3 und SO_2 von unbehandelten sowie funktionalisierten Chemosensoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem q-Graphen (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 5 min). Die Funktionalisierung erfolgte im Kohlenstoffdioxidplasma, mit Eisenoxidnanopartikeln und mit Kohlenstoffnanoröhren. Neben den mittels Langmuir-Isothermen und linearen Isothermen bestimmten Nachweisgrenzen ist jeweils die geringste relative Widerstandsänderung angegeben, die zuverlässig nachgewiesen werden kann. Die in Klammern angegebenen Werte sind mit einem größeren Fehler behaftet und nur als Näherungen zu betrachten.

Temperatur	30 °C				200 °C			
Typ des Chemosensors	Diskontin., zweilagiges q-Graphen	+ CO_2 -Plasma	+ Eisenoxidnanopartikel	+ Eisenoxidnanopartikel + CNTs	Diskontin., zweilagiges q-Graphen	+ CO_2 -Plasma	+ Eisenoxidnanopartikel	+ Eisenoxidnanopartikel + CNTs
$(\Delta R/R_0)_{\text{md}} / \%$	$75,0 \cdot 10^{-3}$	$89,0 \cdot 10^{-3}$	$58,5 \cdot 10^{-3}$	$65,4 \cdot 10^{-3}$	$78,2 \cdot 10^{-3}$	$71,5 \cdot 10^{-3}$	$37,4 \cdot 10^{-3}$	$49,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{LOD}_{\text{Langmuir}} / \text{ppb NO}_2 / 5 \text{ min}$	69	(31)	(140)	(6)	(12)	(11)	(22)	(9)
$\text{LOD}_{\text{Linear}} / \text{ppb NO}_2 / 5 \text{ min}$	86	(81)	(122)	(37)	(65)	(83)	(60)	(46)
$\text{LOD}_{\text{Langmuir}} / \text{ppb NH}_3 / 5 \text{ min}$	204	111	178	441	(1095)	306	(787)	(443)
$\text{LOD}_{\text{Linear}} / \text{ppb NH}_3 / 5 \text{ min}$	208	140	189	460	(1059)	255	(912)	(331)
$\text{LOD}_{\text{Langmuir}} / \text{ppb SO}_2 / 5 \text{ min}$	179	1127	(327)	1835	356	(1235)	(660)	517
$\text{LOD}_{\text{Linear}} / \text{ppb SO}_2 / 5 \text{ min}$	277	1113	(562)	1634	508	(1861)	(1011)	700

Die niedrigsten Nachweisgrenzen werden erwartungsgemäß für die Detektion von Stickstoffdioxid erhalten, was auf die im Vergleich zu Ammoniak und Schwefeldioxid weitaus größere Widerstandsänderung unter vergleichbaren Parametern zurückzuführen ist. Die Werte liegen fast ausschließlich unterhalb eines Anteils von 100 ppb Stickstoffdioxid. Unter Berücksichtigung aller untersuchten Analytgas ist der unbehandelte Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen bei einer Temperatur von 30 °C am effektivsten für den Nachweis von NO₂, NH₃ und SO₂ im Bereich von *parts per billion*. Eine deutliche Steigerung der Nachweisgrenze kann, analog zur einstündigen Exposition mit Ammoniak, durch die Verlängerung des Intervalls mit Analytgas erfolgen. Die einzige Voraussetzung hierfür bleibt ein konstanter Anstieg der relativen Widerstandsänderung während der Exposition. Sobald sich ein konstanter Wert für $\Delta R/R_0$ eingestellt hat, ist eine Steigerung der Nachweisgrenze nicht durch die Verlängerung der Expositionszeit zu erreichen.

III.4.8 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit denen der Literatur

Dieser letzte Abschnitt des Ergebnisteils dient einer Gegenüberstellung der sensorischen Eigenschaften von diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen sowie der funktionalisierten Chemoresistoren mit den Ergebnissen vergleichbarer Strukturen aus der Literatur. Unterschiede in den Parametern der Messungen, wie beispielsweise die untersuchten Anteile an Analytgas und die verwendeten Methoden zur Regeneration des Sensormaterials, limitieren diese Gegenüberstellung. Die Auswertung erfolgt getrennt für die drei untersuchten Gase Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid.

Stickstoffdioxid ist eines der bekanntesten Analytgas zur Evaluierung der sensorischen Eigenschaften von Gassensoren aus Graphen. Die Exposition von CVD-Graphen aus durchschnittlich ein bis zwei Lagen^[535] resultiert übereinstimmend zu den vorgestellten Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen in einem Abfall des elektrischen Widerstands. Die Nachweisgrenze des CVD-Graphens von 100 ppb NO₂ in Luft bei Raumtemperatur^[535] liegt zwar im Bereich der berechneten Werte für DZG, die zugehörige Expositionszeit ist mit 50 min aber zehnmal so lang wie bei den vorgestellten Sensoren. Mit Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen können bei fünfminütiger Exposition bereits geringere Anteile an Stickstoffdioxid nachgewiesen werden. Die unvollständige Desorption des Analytgas tritt auch bei CVD-Graphen auf,^[535] wurde jedoch durch das Heizen des Sensors im Vakuum auf eine Temperatur von 200 °C umgangen. Die deutlich gesteigerte Anzahl an Adsorptionsstellen am diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphen wird bei längeren Expositionszeiten mit größeren Anteilen an Analytgas deutlich. Während sich für CVD-Graphen nach Exposition mit 200 ppm NO₂ für 50 min eine relative Widerstandsänderung von ungefähr -23 % einstellt,^[535] fällt der Widerstand der in dieser Arbeit vorgestellten Schichtstruktur aus defektbehaftetem q-Graphen für nur 100 ppm NO₂ in der gleichen Zeitspanne um mehr als 46 %. Eine netzartige Defektstruktur,^[456] welche über einen mehrstufigen Prozess aus einlagigem CVD-Graphen hergestellt wurde, ähnelt von ihrem Grad an Defekten dem diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphen. Die sensorische Rückmeldung liegt bei Exposition mit 10 ppm NO₂ in Luft nach 15 min bei einem Wert von -10 %, ^[456] der sich auch bei den Schichtstrukturen aus DZG einstellt. Die Nachweisgrenze von 15 ppb ^[456] unterschreitet zwar die Werte der in dieser Arbeit vorgestellten Chemoresistoren, die Expositionszeit ist mit 15 min aber auch dreimal so lang. Die Regeneration der netzartigen Defektstruktur ist verglichen mit den Sensoren aus DZG besser, läuft jedoch ebenfalls langsam und unvollständig ab.^[456] Ähnliche defektbehaftete Strukturen aus Graphen wurden durch die Behandlung mit Salpetersäure,^[455] die Bestrahlung mit reaktiven Ionen^[451,498] oder über hydrother-

male Prozesse ^[517,518] erzeugt. Ihre sensorischen Eigenschaften, insbesondere das Ausmaß der sensorischen Rückmeldung bei Exposition mit NO₂, sind dabei in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die für das diskontinuierliche, zweilagige quasi-Graphen erhalten wurden. Zusammenfassend bestätigen die Daten aus der Literatur den hohen Defektgrad der in dieser Arbeit charakterisierten Schichtstrukturen aus *DZG*. Die niedrigste Nachweisgrenze in der Literatur von 1,3 ppb NO₂ wurde für einen Chemoresistor aus *CVD*-Graphen berechnet, der zusätzlich in Ozon funktionalisiert wurde. ^[459] Die Expositionszeit mit Stickstoffdioxid in Luft lag in diesem Fall bei 15 Minuten.

Der Nachweis von Ammoniak ist ebenfalls eine häufig angewendete Methode zur Bewertung der sensorischen Eigenschaften von Chemoresistoren aus Graphen. Das Ausmaß der Rückmeldung fällt dabei häufig niedriger aus als für Stickstoffdioxid, weswegen die untersuchten Anteile an Analytgas üblicherweise höher und die Nachweisgrenzen schlechter sind. Der Widerstand eines Chemoresistors aus *CVD*-Graphen mit durchschnittlich ein bis zwei Lagen steigt rein qualitativ betrachtet bei der Exposition mit Ammoniak an. ^[535] Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Sensoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen, deren elektrische Leitfähigkeit sich durch die Adsorption des Elektronendonators NH₃ ebenfalls verschlechtert. Eine relative Widerstandsänderung von 15 % bei Exposition mit 10 ppm Ammoniak in Luft ^[535] stimmt zwar mit den Werten für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte *DZG* sowie dem im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Chemoresistor nahezu überein, die Dauer des Einstroms ist bei den Messungen aus der Literatur mit 6 h aber auch deutlich länger. Selbst bei sechsstündiger Exposition liegt die Nachweisgrenze des *CVD*-Graphens nur bei 500 ppb. ^[535] Im Vergleich hierzu werden für alle charakterisierten Chemoresistoren aus *DZG*, einschließlich der funktionalisierten Sensoren, Nachweisgrenzen unter 100 ppb NH₃ bei einer Temperatur von 30 °C und einstündiger Exposition erzielt. Die netzartige Defektstruktur auf Basis von *CVD*-Graphen ^[456] liegt mit einer Widerstandsänderung von ~8 – 12 % für Anteile zwischen 10 – 50 ppm NH₃ in Luft ebenfalls im Bereich des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens. Die zugehörige Nachweisgrenze von 160 ppb bei einer Expositionsdauer von 15 min ^[456] ist geringfügig besser als die des vorgestellten Sensors aus *DZG* mit ~200 ppb nach fünfminütigem Einstrom von Ammoniak. Der zusätzlich im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierte Chemoresistor liegt mit einer Nachweisgrenze von 110 – 140 ppb sogar darunter. Alternativ verbessert die Verlängerung der Expositionsdauer auf eine Stunde das Detektionslimit des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens auf Anteile von weniger als 20 ppb. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit anderen defektbehafteten Strukturen aus der Literatur ^[451,455,517] bestätigt ebenfalls die extrem niedrige Nachweisgrenze der in dieser Arbeit vorgestellten Chemoresistoren für die Detektion von Ammoniak.

Der Nachweis von Schwefeldioxid mit Sensoren aus Graphen ist verglichen mit den Analytgasen Stickstoffdioxid und Ammoniak ein kaum bearbeitetes Forschungsgebiet. Hauptsächlich existieren derzeit theoretische Studien zur Adsorption von SO₂ an Graphen und darauf basierenden Heterostrukturen, wodurch beispielsweise Adsorptionsenergien, Bindungsabstände, der Ladungstransfer oder die energetisch stabilsten Konfigurationen vorhergesagt werden können. ^[502,536–539] Experimentelle Studien bilden dagegen die Ausnahme. An einem Feldeffekttransistor aus *CVD*-Graphen wurde aber die Detektion von 50 ppm Schwefeldioxid in Stickstoff nachgewiesen. ^[540] In Übereinstimmung zu den vorgestellten Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen agiert SO₂ als Elektronenakzeptor. Auch wird die schlechte Regeneration des Sensormaterials bei Raumtemperatur bestätigt, die an den Feldeffekttransistoren durch das Erwärmen auf 100 °C im Hochvakuum verbessert werden konnte. ^[540] Sensoren aus Graphenoxid zeigen bei der Exposition mit 5 – 1100 ppm SO₂ in Luft eine vernachlässigbar geringe sensorische Rückmeldung. ^[541] Eine chemische Modifizierung des

Graphenoxids resultierte jedoch in einer deutlichen Steigerung der sensorischen Eigenschaften, wodurch neben einer Nachweisgrenze von 5 ppm SO₂ in Luft auch sehr kurze Ansprech- und Erholzeiten bei Raumtemperatur erzielt werden konnten. Während die Regeneration des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens bei Raumtemperatur weitaus langsamer und unvollständig abläuft, sind die berechneten Nachweisgrenzen der vorgestellten Chemoresistoren mit bis zu 180 ppb dagegen deutlich besser.

Unabhängig vom Analytgas bestätigt die Gegenüberstellung mit Daten aus der Literatur den hohen Defektgrad des diskontinuierlichen, zweilagigen quasi-Graphens. Einen Nachteil der in dieser Arbeit vorgestellten Chemoresistoren bildet derzeit noch die langsame und unvollständige Regeneration des Sensormaterials. Eine gesteigerte Desorption der Analytgasmoleküle von den Defektstellen bei Raumtemperatur ist aber gegebenenfalls durch die Bestrahlung mit UV-Licht möglich.^[496,498]

III.5 Zusammenfassung

Das dritte Kapitel umfasst die Herstellung und Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von resistiven Gassensoren aus defektbehaftetem quasi-Graphen. Die sensorisch aktive Schichtstruktur aus diskontinuierlichem, zweilagigem *q*-Graphen wird einzig über den modifizierten Transferprozess aus *Kapitel I* und die Beschaffenheit des Sensorsubstrates hergestellt. Bei Exposition mit den toxischen Gasen Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid wird der hohe Grad an Defekten im Sensormaterial nachgewiesen. Die zusätzliche Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma resultiert in einer gesteigerten Selektivität hinsichtlich einer Detektion des Elektronendonators Ammoniak. Das Abscheiden von Eisenoxidnanopartikeln an den beiden diskontinuierlichen Schichten verringert dagegen unabhängig vom Analytgas die sensorische Rückmeldung. Durch das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an den Nanopartikeln konnten die sensorischen Eigenschaften speziell bei höheren Messtemperaturen wieder verbessert werden. Unter bestimmten Parametern übertrifft die Widerstandsänderung dabei auch die Rückmeldung des unbehandelten Chemoresistors. Die über unterschiedliche Adsorptionsisothermen berechneten Nachweisgrenzen liegen im Bereich von Literaturwerten vergleichbarer Strukturen aus defektbehaftetem Graphen. Speziell für Ammoniak sind die Werte mit bis zu 111 ppb bei einer Expositionsdauer von nur fünf Minuten sehr niedrig.

IV

Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen und ihre Applikation in Chemoresistoren

IV.1 Einleitung

Die Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen über die thermische Zersetzung eines Kohlenwasserstoffs an einem Katalysator beschränkt sich nicht nur auf den bereits beschriebenen Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung. Auch flüssige ^[542–545] und feste Kohlenwasserstoffe ^[545–547] können als Vorläufer zur Synthese eingesetzt werden. Die Struktur und die Eigenschaften der organischen Verbindungen beeinflussen dabei den Syntheseprozess, wodurch unterschiedlichste Nanomaterialien generiert werden können. ^[546,548–550] Eine dieser alternativen Klassen an Vorläufern zur Herstellung von Kohlenstoffnanostrukturen bilden polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs). ^[551–554] In Abbildung IV.1 sind Beispiele für die verschiedenen Untergruppen von PAKs dargestellt.

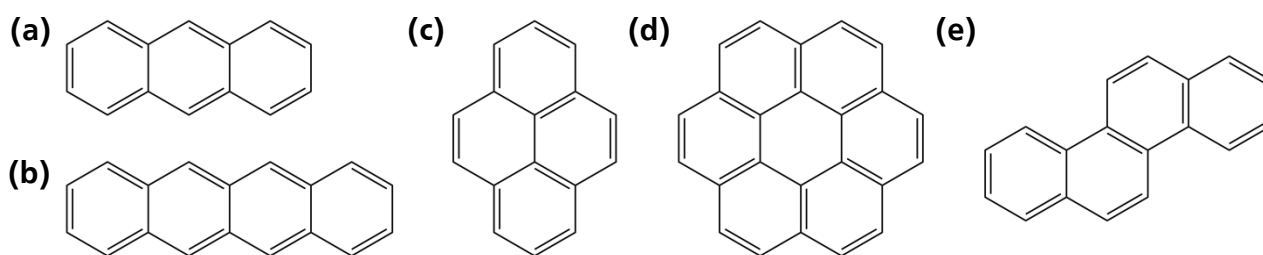


Abbildung IV.1 Beispiele für die unterschiedlichen Strukturen von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Lineare PAKs (a) Anthracen und (b) Tetracen. Als Cluster angeordnete PAKs (c) Pyren und (d) Coronen. (e) Gewinkelter PAK Chrysen.

Die Verwendung polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoffe als Edukte für die Synthese von Nanostrukturen ist in der Literatur bekannt. So wurde die Herstellung von Graphen ^[552,553,555–557] und Kohlenstoffnanoröhren ^[551] aus PAKs bereits demonstriert. Die Synthesen erfolgen dabei häufig über eine thermisch induzierte Polymerisation und Zyklisierung der Moleküle unter Abspaltung von Wasserstoff. ^[552,553,556] In der vorliegenden Arbeit wird 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen (DOPT), ein Derivat des PAKs Tetracen, als Ausgangsstoff für die thermische Zersetzung verwendet. ^[558,559]

In den folgenden theoretischen Grundlagen werden sowohl der polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoff DOPT als auch mögliche Syntheserouten und Produkte thematisiert. Aufgrund der detaillierten Beschreibung von Graphen und Kohlenstoffnanoröhren in den vorherigen Kapiteln wird zudem das Gebiet der Kohlenstoffnanofasern erläutert.

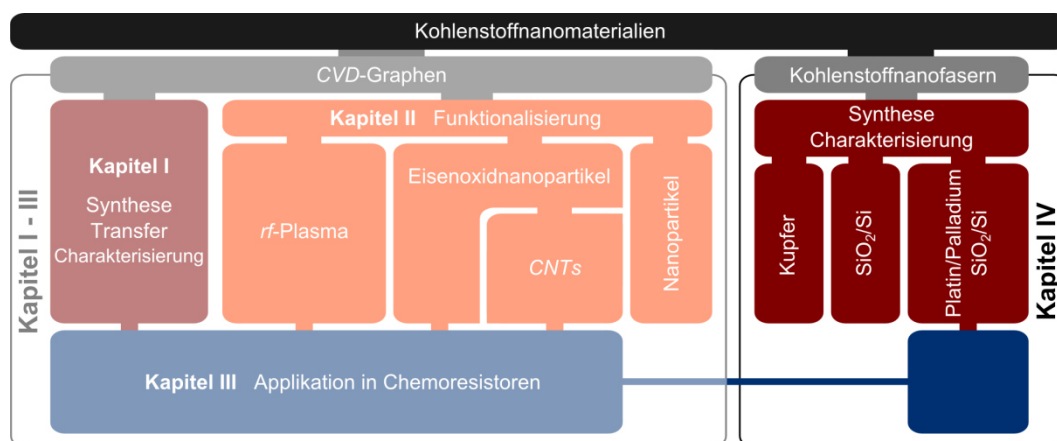


Abbildung IV.2 Aktueller Stand innerhalb der schematischen Gliederung der vorliegenden Arbeit.

IV.2 Theoretische Grundlagen

IV.2.1 Struktur und Eigenschaften von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen

Zur Verbindungsklasse der polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe zählen organische Moleküle, die einzig aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind sowie aus mindestens zwei verknüpften, aromatischen Ringsystemen bestehen. Die linear, gewinkelt oder in Form eines Clusters angeordneten Ringe teilen sich dabei jeweils mindestens zwei Kohlenstoffatome. *PAKs* sind unpolare, neutrale Verbindungen, die bei Raumtemperatur typischerweise als Feststoff vorliegen.^[560] Der Grundkörper von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen gehört zu der Untergruppe der linearen *PAKs* und besteht aus vier Benzolringen. An diesen sind symmetrisch über Fünfringe zwei Phenylengruppen gebunden.^[558,559] Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung IV.3 dargestellt.

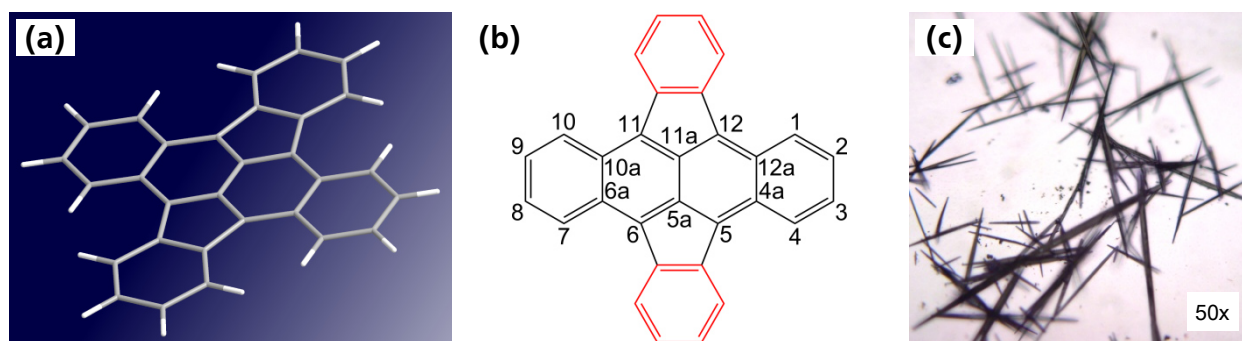


Abbildung IV.3 Struktur des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen. (a) Schematische Darstellung der Gerüststruktur aus Kohlenstoff- (grau) und Wasserstoffatomen (weiß). (b) Nummerierung der Kohlenstoffatome im Grundkörper aus Tetracen hinsichtlich der Benennung des Moleküls. Die beiden Phenylengruppen sind rot hervorgehoben. (c) Nadelförmige Kristalle von DOPT im Lichtmikroskop bei fünfzigfacher Vergrößerung.

Aus Lösung abgeschiedenes DOPT bildet nadelförmige Kristalle, welche bei einer Temperatur von 270 °C und bei einem Druck von 10^{-3} mbar sublimieren.^[558] Mit einer Bandlücke von 2,2 eV ist der polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoff ein organischer Halbleiter, der auch bereits erfolgreich in organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt wurde.^[559] DOPT kann zudem unter Aufnahme von einem beziehungsweise zwei Elektronen reversibel ein Mono- oder Dianion ausbilden. Als struktureller Bestandteil liegt 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen in den Fullerenen C_{78} , C_{82} und C_{84} vor.^[558,559] Eine thermisch induzierte Polymerisation des *PAKs* könnte in diversen Nanostrukturen resultieren, zum Beispiel in Kohlenstoffnanoröhren und Fasern sowie in defektbehaftetem Graphen.

IV.2.2 Thermische Behandlung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen

Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe gleichen in ihrer Struktur häufig einem wenige Nanometer breiten Abschnitt einer Schicht aus Graphen, wobei jedoch die Ränder mit Wasserstoffatomen terminiert sind. Unter Zufuhr von thermischer Energie können derartige *PAKs* zu größeren Molekülen polymerisieren und durch die Abspaltung von Wasserstoff mit einhergehender Zyklisierung aromatisieren.^[553,556] Primär lassen sich so definierte Strukturen aus Graphen herstellen, jedoch existieren auch ähnliche Ansätze zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung IV.4).^[551–553,555–557]

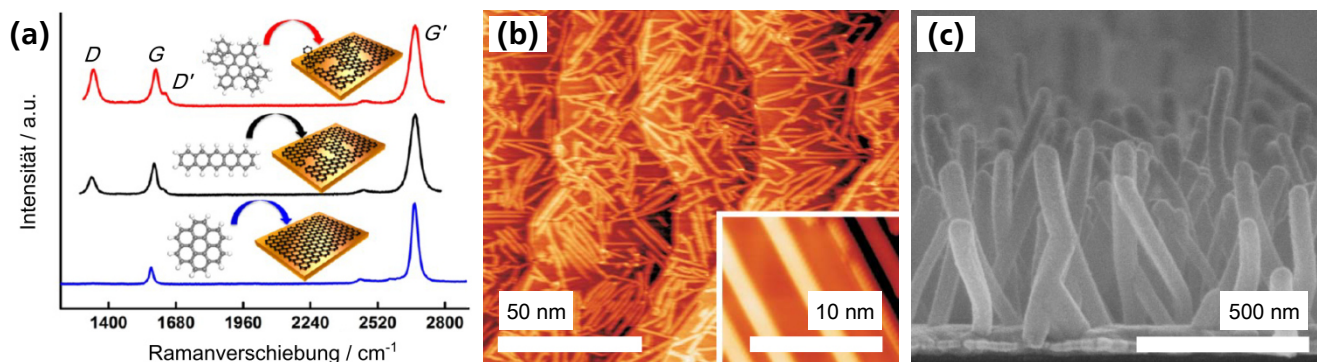


Abbildung IV.4 Nanostrukturen aus der thermischen Behandlung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen. (a) Ramanspektren von Graphen beziehungsweise defektbehaftetem Graphen, das durch die thermische Behandlung von Coronen (blau), Pentacen (schwarz) und Rubren (rot) auf einer Kupferfolie bei einer Temperatur von 1000 °C synthetisiert wurde (entnommen aus ^[556] und modifiziert). (b) Analyse von Graphennanobändern im Rastertunnelmikroskop, welche durch die schrittweise thermische Behandlung eines Bianthrylmonomers hergestellt wurden (entnommen aus ^[552] und modifiziert). (c) Analyse von Nanofasern im Rasterelektronenmikroskop, welche über die Sublimation von Coronen auf Gold abgeschieden wurden (entnommen aus ^[554] und modifiziert).

Ein typischer Ansatz zur thermischen Behandlung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen basiert auf dem Erhitzen von Pulvern in abgeschlossenen Ampullen unter Hochvakuum. Beispiele in der Literatur sind die Polymerisation von Coronen ^[557,561] und Pentacen ^[553,561] zu größeren PAKs im Temperaturbereich von 400 – 800 °C. Alternativ erfolgt die Behandlung auf Substraten, wobei zwischen inerten Materialien wie Siliciumdioxid/Silicium ^[562] und katalytisch aktiven Metallen wie Kupfer ^[556] unterschieden werden kann. Der polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoff wird hierzu entweder direkt auf dem Substrat abgeschieden, ^[562] beispielsweise aus Lösung über den Prozess der Rotationsbeschichtung, oder reagiert nach Sublimation aus der Gasphase mit dem Katalysator. ^[556] Andere Ansätze basieren auf einer zweistufigen thermischen Behandlung von Derivaten mit funktionellen Gruppen aus Halogenen. In einem ersten Schritt erfolgt die Polymerisation der Moleküle über den Prozess der Dehalogenierung unter radikalischer Verknüpfung. Anschließend werden die entstandenen Polymerketten bei Temperaturen von 200 – 400 °C unter Abspaltung von Wasserstoff zyklisiert und aromatisiert. Der Vorteil dieser Methode liegt im gezielten Aufbau der Struktur im ersten Teilschritt durch die selektive Funktionalisierung mit Halogenen. So lassen sich spezifische Graphennanobänder mit definierter Breite und Geometrie herstellen (Abbildung IV.4b). ^[552,563–565] Neben Graphen, Kohlenstoffnanoröhren und Graphennanobändern wurden auch Nanofasern aus polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt. Die Sublimation von Coronen im Vakuum bei 45 °C resultiert in der geordneten Abscheidung des PAKs auf Gold in Form von Fasern mit einem Durchmesser im Bereich von Nanometern. Eine detaillierte Untersuchung der Struktur ist zwar nicht gegeben, jedoch tritt verglichen mit den vorherigen Ansätzen keine thermisch induzierte Polymerisation des Coronens zu größeren PAKs auf (Abbildung IV.4c). ^[554]

IV.2.3 Kohlenstoffnanofasern – Struktur, Synthese und Eigenschaften

Die Klasse der Kohlenstoffnanofasern (CNFs, englisch: *carbon nanofibers*) umfasst verschiedene eindimensionale Kohlenstoffnanostrukturen, die sich in ihrem Aufbau zum Teil stark unterscheiden. ^[566–572] Generelles Merkmal aller CNFs bildet das große Aspektverhältnis bei Faserdurchmessern von bis zu mehreren hundert Nanometern. ^[573] Die meisten Strukturen basieren auf der regelmäßigen Anordnung von Schichten aus sp²-hybridisiertem Kohlenstoff, wobei je nach Herstellungsprozess und gewählten

Parametern verschiedene Varianten existieren (Abbildung IV.5b).^[566–571,574] Bei der Stapelung der einzelnen Lagen aus Graphen in Richtung des Wachstums der Fasern entstehen sogenannte *stacked* beziehungsweise *platelet CNFs*.^[569,575–578] Alternativ ist auch eine gewinkelte Anordnung im *Fischgrätenmuster* möglich, wodurch *herringbone CNFs* erhalten werden.^[569,577,579–581] Eine Übergangsform zwischen den beiden Extremen wird als *cup-stacked CNFs* bezeichnet.^[569,582–584] Seltener existieren Strukturen mit geringem Graphitisierungsgrad oder auch mit komplett amorphem Aufbau.^[572,585–587] Derartige Nanofasern können jedoch durch eine an die Synthese anschließende Nachbehandlung in Inertgas bei Temperaturen von bis zu 2800 °C graphitisiert werden.^[588–593] Grundsätzlich ähneln die eindimensionalen Nanofasern mit ihrer Struktur den im zweiten Kapitel beschriebenen Kohlenstoffnanoröhren, bei denen die Schichten aus Graphen jedoch parallel zur Wand verlaufen.^[350,594] Ein hohler Innenraum kann bei den *herringbone CNFs* zwar auch entstehen, macht aber einen vergleichsweise geringeren Prozentsatz der gesamten Faser aus.^[569,576,595] In Abbildung IV.5 sind neben einem Schema zu den unterschiedlichen Typen an Kohlenstoffnanofasern auch die Ergebnisse von Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop an verschiedenen Faserstrukturen dargestellt.

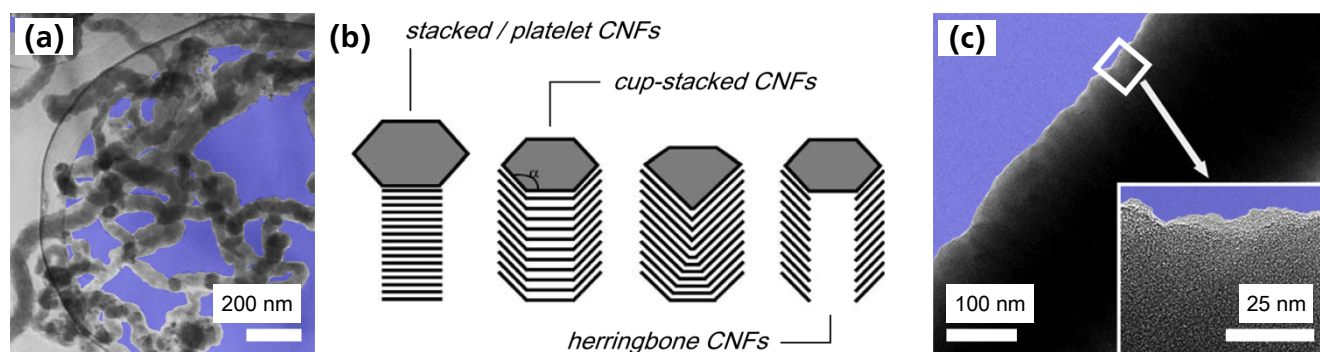


Abbildung IV.5 Analyse unterschiedlicher Kohlenstoffnanofasern im Transmissionselektronenmikroskop und ein theoretisches Modell zum Wachstum der bekannten Strukturen. (a) Kohlenstoffnanofasern, welche über die chemische Gasphasenabscheidung von Ethin an Nickel bei einer Temperatur von 600 °C synthetisiert wurden (entnommen aus^[569] und modifiziert). (b) Modell für das Wachstum von CNFs an Katalysatorpartikeln im CVD-Prozess (entnommen aus^[569] und modifiziert). In Abhängigkeit von der Präzipitation sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffschichten an der Oberfläche der Nanopartikel bilden sich *stacked / platelet CNFs* oder *cup-stacked / herringbone CNFs* aus. (c) Amorphe Kohlenstoffnanofasern, welche über die Carbonisierung von elektrogesponnen Polymerfasern bei einer Temperatur von 800 °C hergestellt wurden (entnommen aus^[572] und modifiziert). Im Gegensatz zu den typischen Strukturen sind diese CNFs nicht aus geordneten Schichten aufgebaut.

Die Synthese von Kohlenstoffnanofasern lässt sich grundsätzlich in zwei verschiedene Verfahren unterteilen: Die Zersetzung eines Kohlenstoffvorläufers an einem Katalysator, häufig aus der Gasphase über den Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung,^[569,570,574,596–599] oder die Carbonisierung beziehungsweise Graphitisierung vorab hergestellter Polymerfasern.^[588–590,592,600] Der *bottom-up*-Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung basiert, analog zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren, auf der thermischen Zersetzung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs an einem metallischen Katalysator bei Temperaturen von 500 – 1000 °C.^[569,598,599] Die entstehenden Kohlenstoffspezies lösen sich in den katalytisch aktiven Nanopartikeln, diffundieren durch sie hindurch und präzipitieren an der Rückseite in Form von gestapelten Schichten aus Graphen. Die Form des Katalysatorpartikels und die gewählten Prozessparameter definieren dabei die Struktur der Faser (Abbildung IV.5b).^[569,574,575,601] Neben Metallen wie Nickel,^[569,576,602–606] Eisen^[576,606–610] oder Cobalt^[599,606,610,611] werden bei der chemischen Gasphasenabscheidung oft auch Legierungen^[599,612–614] als Katalysator eingesetzt. Der *top-down*-Ansatz beruht dagegen auf der Carbonisierung beziehungsweise Graphitisierung nanoskaliger Polymerfa-

sern.^[588–590,592,600] In einem ersten Schritt werden hierzu Faserstrukturen über die Methode des Elektrosinnens abgeschieden. Das am häufigsten eingesetzte Polymer ist Polyacrylnitril,^[588,592,600,615] wobei auch Gemische aus unterschiedlichen Polymeren verwendet werden können, um eine weiterführende Strukturierung zu ermöglichen.^[616–618] So lassen sich beispielsweise gezielt Poren und Hohlräume erzeugen, welche die Oberfläche der CNFs drastisch vergrößern.^[578,580,616–618] Für die Synthese von Kohlenstoffnanofasern werden die hergestellten Matten oder Netze aus Polymerfasern bei Temperaturen um 1000 °C carbonisiert oder bei bis zu 2800 °C graphitisiert.^[588–592,600,619] Hierbei nehmen das Gewicht und der Durchmesser der Fasern deutlich ab.^[600,620]

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanofasern werden entscheidend durch ihre Struktur bestimmt und können demnach stark variieren.^[566,584,621–623] Einflussreiche Parameter sind unter anderem der Herstellungsprozess, die Temperatur einer möglichen Nachbehandlung sowie der Durchmesser der CNFs. Häufig erfolgt eine Verarbeitung von Kohlenstoffnanofasern in Kompositstrukturen zur Steigerung der elektrischen^[624–626] oder thermischen Leitfähigkeit^[627–629] sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.^[629–632] Eine detailliertere Beschreibung möglicher Applikationen mit Fokus auf dem Gebiet der Gassensorik ist im folgenden Abschnitt gegeben.

IV.2.4 Applikation von Kohlenstoffnanofasern

Das Anwendungsgebiet für eindimensionale Kohlenstoffnanofasern umfasst verschiedenste Bereiche der Energieumwandlung und Speicherung^[618,633–636] sowie Applikationen in der Sensorik,^[637–642] Katalyse^[643–646] oder als Füllstoff.^[626,647–649] Auch wird der medizinische Einsatz als Alternative zu Kohlenstoffnanoröhren erforscht.^[650–652] In den meisten Fällen basieren die Applikationen nicht auf CNFs, sondern auf Kompositstrukturen mit Metallen, Polymeren, biologisch aktiven Molekülen oder anderen Nanostrukturen. Dreidimensionale Netzwerke aus Kohlenstoffnanofasern dienen dabei als Gerüststrukturen, die sich neben ihrer großen Oberfläche durch eine hohe mechanische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.^[653–657] Auch die Dispersion in einer Polymermatrix als Füllstoff zur Steigerung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, ist eine bekannte Applikation.^[626,647,649] Der Fokus aktueller Forschung liegt speziell auf dem Gebiet der Energiespeicherung, in dem Kohlenstoffnanofasern und deren Kompositstrukturen als Elektrodenmaterial in Batterien eingesetzt werden.^[636,658–660]

Die Anwendung von CNFs in Sensoren basiert auf der großen Oberfläche der Faserstrukturen, die über den Prozess des Elektrosinnens auch in größeren Mengen und in Form eines Netzwerkes abgeschieden werden können.^[639,661] Zusätzlich lässt sich die Oberfläche der Fasern noch während des Herstellungsprozesses oder durch eine Nachbehandlung mit ätzenden Lösungen weiter erhöhen.^[572,662,663]

Die gesteigerte Porosität der sensorisch aktiven Struktur verbessert wie auch die Funktionalisierung mit Metallen und Metalloxiden die Leistungsfähigkeit des Sensors.^[637,638,662–664] In Abbildung IV.6 sind Beispiele für die dynamische Sensorrückmeldung von Chemoresistoren auf Basis von funktionalisierten Kohlenstoffnanofasern dargestellt. Neben dem Abscheiden von Nanopartikeln an der Oberfläche der CNFs wirkt sich auch die Reduzierung des Faserdurchmessers, gleichbedeutend mit einer Steigerung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen, positiv auf das Ausmaß der relativen Widerstandsänderung aus (Abbildung IV.6b).^[637]

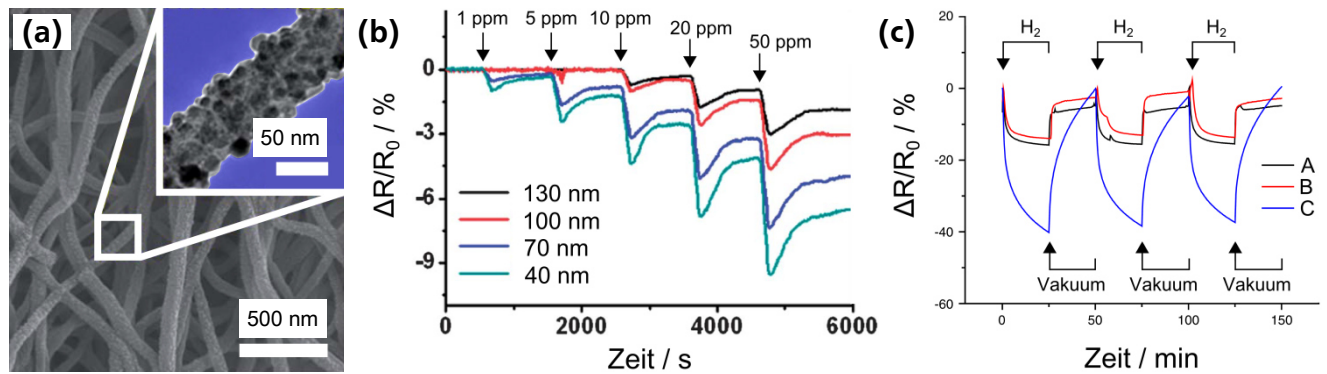


Abbildung IV.6 Applikation von Kompositstrukturen aus Kohlenstoffnanofasern in resistiven Gassensoren. (a) Charakterisierung poröser CNFs, die zusätzlich mit Wolframoxid funktionalisiert wurden, im Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop (entnommen aus ^[637] und modifiziert). (b) Dynamische Sensorrückmeldung der Kompositstruktur aus (a) bei Exposition mit NO_2 in Luft (entnommen aus ^[637] und modifiziert). Die einzelnen Verläufe korrelieren mit dem Durchmesser der CNFs. (c) Dynamische Sensorrückmeldung eines Netzwerks aus Kohlenstoffnanofasern, das mit Palladiumnanopartikeln funktionalisiert wurde (entnommen aus ^[638] und modifiziert). Die Exposition erfolgte mit 500 mL/min Wasserstoff, wobei das Fasermaterial zwischen den einzelnen Intervallen im Vakuum regeneriert wurde. Die einzelnen Kurven korrelieren mit den unbehandelten CNFs (A), mit Amidoxim funktionalisierten Fasern (B) und den mit Amidoxim und Palladiumnanopartikeln funktionalisierten CNFs (C).

IV.2.5 Charakterisierung von Kohlenstoffnanofasern

Die Charakterisierung von Kohlenstoffnanofasern ist analog zur Analyse von Kohlenstoffnanoröhren und Graphen über die bereits in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Methoden möglich. Hierzu zählen die Ramanspektroskopie, ^[169,599,621,665–667] Rasterelektronenmikroskopie, ^[62,599,616,668] Röntgenphotoelektronenspektroskopie ^[599,669–671] sowie die Transmissionselektronenmikroskopie. ^[621,672] Ergänzend kann für eine großflächige Untersuchung auch die Lichtmikroskopie eingesetzt werden, die jedoch keine Auflösung einzelner Nanostrukturen ermöglicht. ^[673,674] In Abbildung IV.7 sind Beispiele für die Analyse von CNFs im Rasterelektronenmikroskop und Transmissionselektronenmikroskop als auch für Untersuchungen mittels Ramanspektroskopie dargestellt.

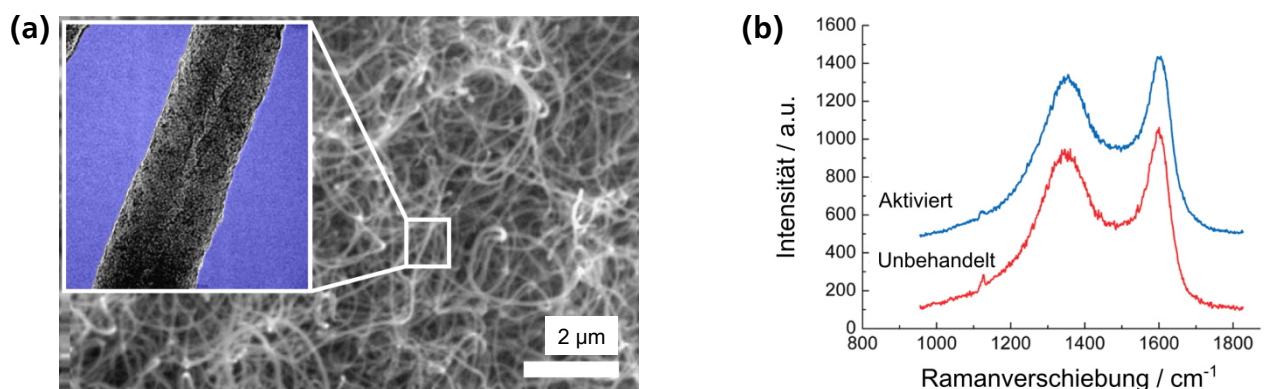


Abbildung IV.7 Analyse von Kohlenstoffnanofasern mittels (a) Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (entnommen aus ^[62] und modifiziert) sowie (b) Ramanspektroskopie (entnommen aus ^[572] und modifiziert). Die CNFs in (a) wurden über die chemische Gasphasenabscheidung von Ethin an Nickel bei einer Temperatur von 700 °C synthetisiert und bei 970 °C nachbehandelt. Die Ramanspektren in (b) wurden an amorphen CNFs aufgenommen, welche über die Carbonisierung von elektrogenesponnen Polymerfasern bei einer Temperatur von 800 °C hergestellt wurden. Das in blau dargestellte Spektrum bezieht sich auf CNFs, die mit Kaliumhydroxid nachbehandelt wurden.

Die Ramanspektren weisen ähnlich denen von Kohlenstoffnanoröhren eine D- ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) und G-Bande ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) auf, wobei häufig eine Verbreiterung der Banden zwischen $1100 - 1800\text{ cm}^{-1}$ detektiert wird. Diese repräsentiert den Anteil an amorphem Kohlenstoff in den Strukturen, der mit steigender Temperatur bei der Verarbeitung der Nanofasern beziehungsweise durch eine anschließende Graphitisierung deutlich reduziert werden kann.^[665,675–677]

IV.3 Motivation und Zielsetzung

Das Ziel des vierten Kapitels bildet die Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen durch die thermische Behandlung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen. Der Prozess gleicht dabei weitestgehend dem Verlauf der chemischen Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupfer in *Kapitel I* zur Synthese von Graphen. Bei einer Temperatur von 1000 °C und unter reduziertem Druck wird der Kohlenstoffvorläufer auf variierenden Substraten in einer Wasserstoffatmosphäre zersetzt. Das erste untersuchte Substrat bildet die zur Synthese von quasi-Graphen verwendete Kupferfolie. Die thermische Behandlung soll analog zum ersten Kapitel in der Synthese von Graphen resultieren. Um die katalytische Zersetzung des PAKs an Kupfer und dessen Einfluss auf die Synthese der Nanostruktur nachzuweisen, wird zudem eine vergleichbare thermische Behandlung auf inertem Siliciumdioxid/Silicium durchgeführt. Ein weiteres Substrat bildet eine auf SiO_2/Si abgeschiedene Schicht aus Platin und Palladium. Beide Edelmetalle sind gängige Katalysatoren in Oxidationsprozessen von Kohlenwasserstoffen und könnten eine effizientere Zersetzung des PAKs verglichen mit Kupfer und Siliciumdioxid/Silicium ermöglichen.

Darüber hinaus sollen die erhaltenen Nanomaterialien als sensorisch aktive Strukturen in Chemoresistoren eingesetzt werden. Sofern möglich wird die Synthese dabei direkt auf dem Sensorsubstrat durchgeführt, um zusätzliche Prozessschritte, wie einen Transfer oder eine Kontaktierung, zu umgehen. Eine Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften erfolgt in Übereinstimmung zum vorausgegangenen *Kapitel III* mit den toxischen Gasen Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid bei Temperaturen im Bereich von $30 - 200\text{ °C}$.

IV.4 Ergebnisse und Diskussion

IV.4.1 Thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen

Die thermische Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs erfolgt unabhängig vom jeweiligen Substrat innerhalb eines geschlossenen Systems bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 10 mbar in einer Wasserstoffatmosphäre. Das mit *DOPT* beschichtete Substrat wird hierzu mit einer magnetischen Halterung binnen Sekunden in die Heizzone des Röhrenofens mit einer Temperatur von 1000 °C transferiert. Das rapide Aufheizen verhindert ein mögliches Sublimieren von *DOPT* bei geringeren Temperaturen vor der eigentlichen Zersetzung.^[558] Nach erfolgter thermischer Behandlung für eine Dauer von $0,5 - 5\text{ h}$ wird das Substrat wieder schnell aus der Heizzone des Röhrenofens entfernt, um potentielle Folgereaktionen zu unterbinden. Mit Ausnahme des schnellen Hochheizens ähnelt der Prozess damit der in *Kapitel I* beschriebenen Synthese von CVD-Graphen,

wobei anstelle von gasförmigem Methan der Feststoff 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen als Kohlenstoffvorläufer eingesetzt wird. Die folgende Charakterisierung der hergestellten Nanostrukturen ist in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat in mehrere Unterpunkte gegliedert.

Kupferfolie

Als Erstes wird die thermische Behandlung von *DOPT* auf einer zur Synthese von quasi-Graphen identischen Kupferfolie analysiert. In Abbildung IV.8 sind Aufnahmen im Lichtmikroskop in Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung gegeben. Sowohl nach 30 Minuten als auch nach fünf Stunden bei einer Temperatur von 1000 °C ist eine thermische Zersetzung der eindimensionalen, nadelförmigen Kristalle nachweisbar, wobei jedoch auch Rückstände auf der Kupferfolie verbleiben.

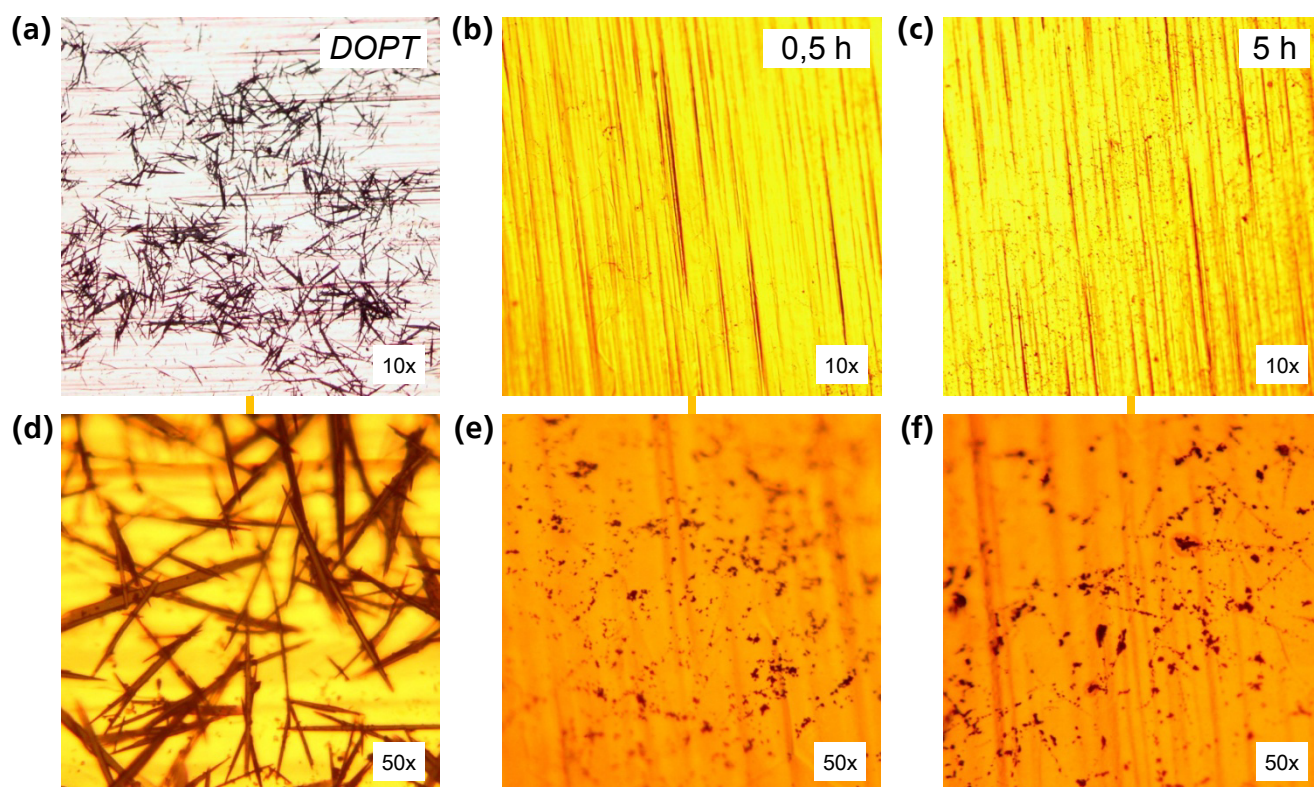


Abbildung IV.8 Analyse der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf Kupfer mittels Lichtmikroskopie in zehnfacher (obere Reihe) und fünfzigfacher Vergrößerung (untere Reihe). (a)/(d) *DOPT* auf Kupferfolie vor der thermischen Behandlung. (b)/(e) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 30 min. (c)/(f) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 5 h.

Eine detailliertere Untersuchung der Kupferoberfläche nach der thermischen Behandlung erfolgt im Rasterelektronenmikroskop. Neben den bereits mittels Lichtmikroskopie nachgewiesenen Rückständen der nadelförmigen Kristalle belegt die Analyse auch eine Synthese eindimensionaler Nanostrukturen. Die Nanoröhren oder Nanofasern wachsen dabei an den Rückständen auf der Kupferfolie und weisen Krümmungen auf (Abbildung IV.9). Der mittlere Durchmesser liegt bei 30 – 40 nm und die Länge im Bereich von Mikrometern. Die schwierige Fokussierung der eindimensionalen Strukturen bei hoher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop deutet auf eine gewisse Flexibilität hin, welche aus dem großen Aspektverhältnis resultieren kann. Eine Abhängigkeit von der Dauer der Behandlung (t_{Synthese}) ist nicht zu erkennen.

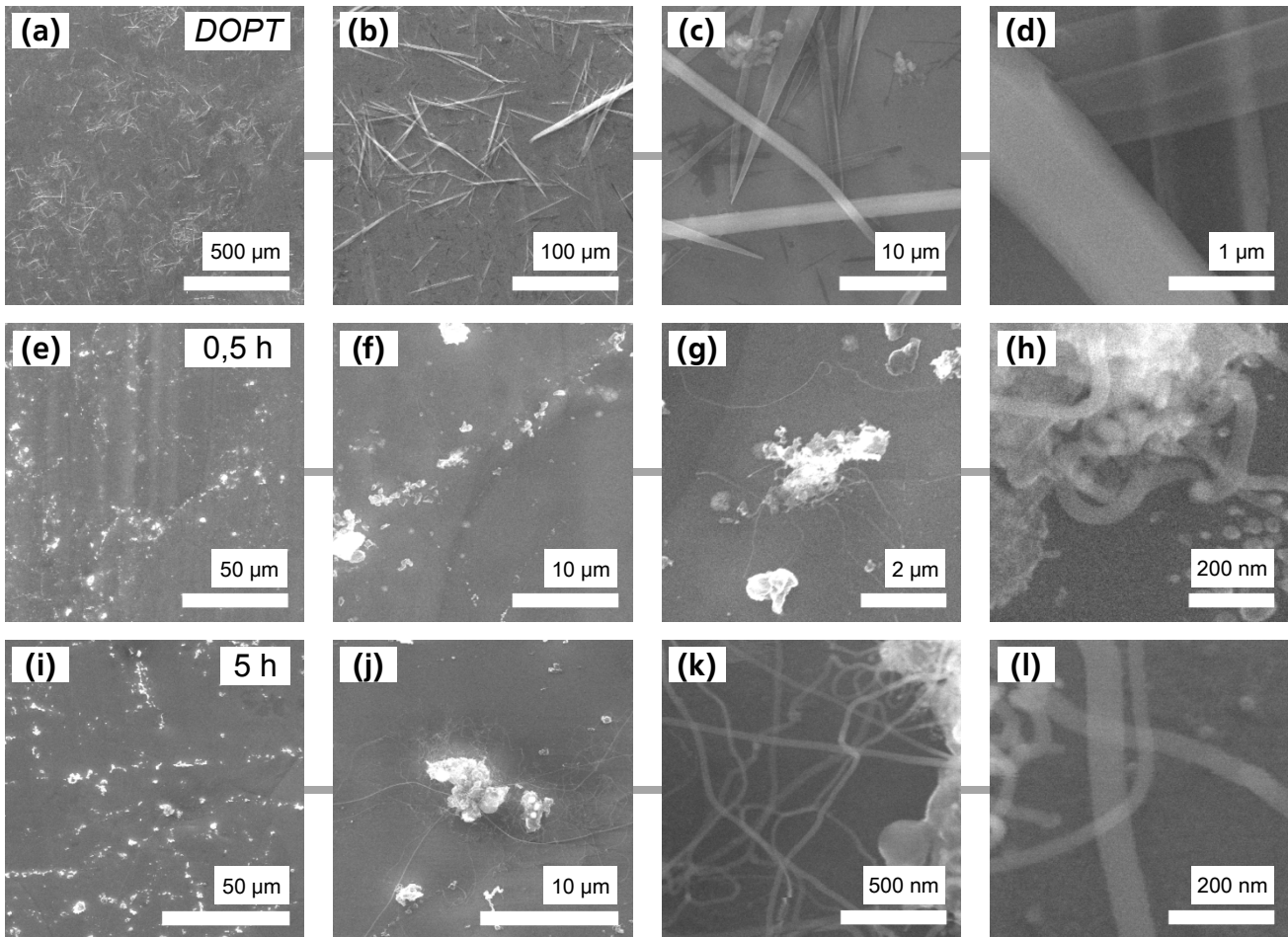


Abbildung IV.9 Analyse der thermischen Zersetzung von DOPT auf Kupfer mittels Rasterelektronenmikroskopie. (a) – (d) DOPT auf Kupferfolie vor der thermischen Behandlung. (e) – (h) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 30 min. (i) – (l) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 5 h.

Die erfolgreiche Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen wird durch die Methode der Ramanspektroskopie bestätigt (Abbildung IV.10).

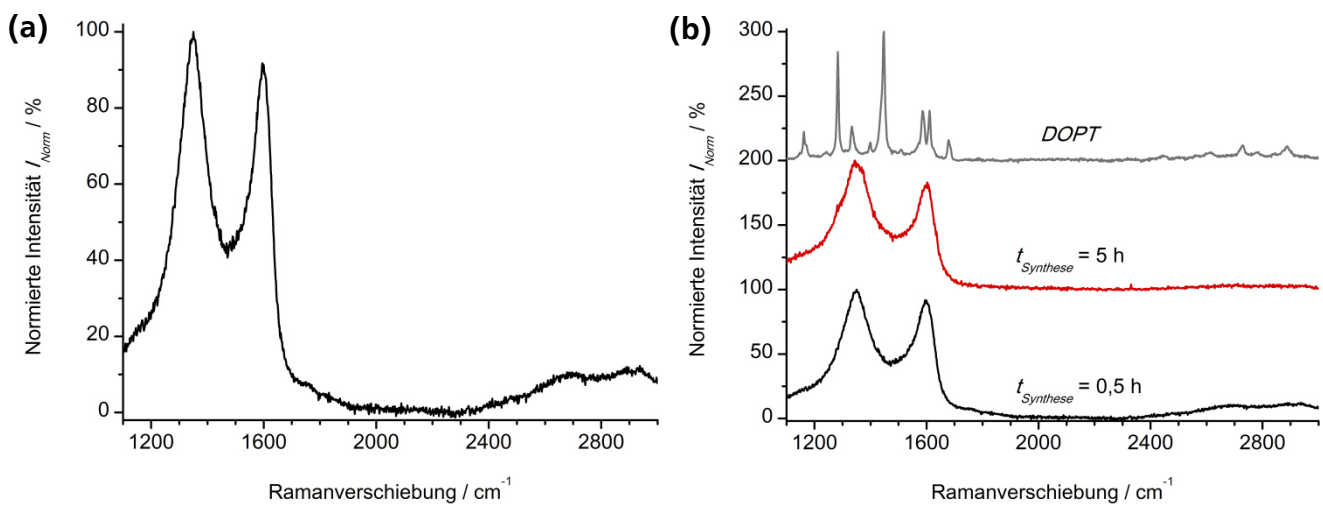


Abbildung IV.10 Ramanspektroskopische Analyse eindimensionaler Kohlenstoffnanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf Kupfer (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Repräsentatives Ramanspektrum. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von DOPT und der synthetisierten Kohlenstoffnanostrukturen in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese.

Während die für 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen charakteristischen Banden nicht mehr auf der Kupferfolie nachgewiesen werden können, sind in den Spektren eine D- und G-Bande bei $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen (Tabelle IV.1). Der hohe Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff erklärt die unregelmäßige Struktur der Nanoröhren oder Nanofasern. Ein Unterschied in der Zusammensetzung beziehungsweise Qualität der Kohlenstoffnanostrukturen in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese ist nicht festzustellen.

Tabelle IV.1 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Analyse eindimensionaler Nanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf Kupfer (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die Daten sind in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese bei einer Temperatur von 1000 °C aufgeführt.

Dauer der Synthese $t_{\text{Synthese}} / \text{h}$	Position / cm^{-1}		Intensitätsverhältnis I_D / I_G
	D-Bande	G-Bande	
0,5	1349 \pm 5	1599 \pm 4	1,2 \pm 0,1
5,0	1348 \pm 6	1603 \pm 2	1,3 \pm 0,1

Für eine eindeutige Abgrenzung zwischen Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanofasern erfolgt eine abschließende Charakterisierung der eindimensionalen Nanostrukturen im Transmissionselektronenmikroskop. Hierfür wurde die thermische Behandlung direkt auf Kupfernetzen durchgeführt. Für eine bessere Fixierung der hochgradig flexiblen Strukturen wurden diese zusätzlich auch auf beschichtete Kupfernetze über eine Ultraschallbehandlung in Ethanol transferiert. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung IV.11 dargestellt.

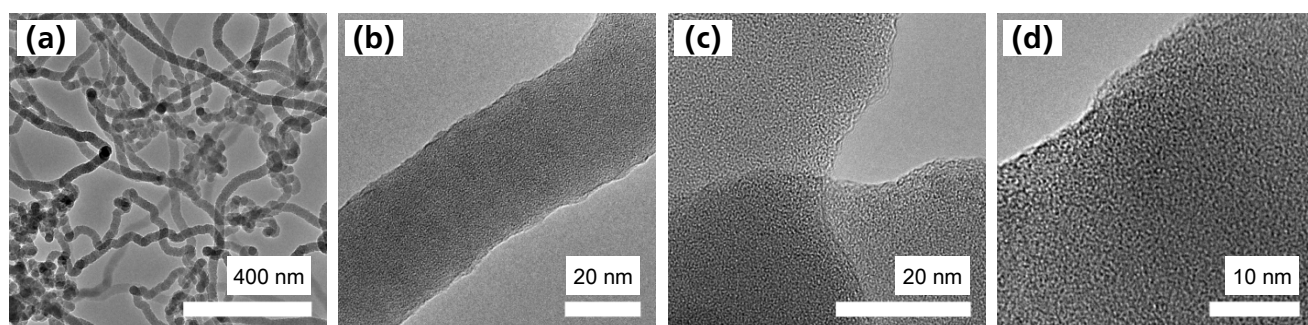


Abbildung IV.11 Analyse eindimensionaler Kohlenstoffnanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf Kupfer. Die Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt. (a)/(b) Aufnahmen von Nanostrukturen, die direkt auf einem Kupfernetz synthetisiert wurden. (c)/(d) Aufnahmen von den identischen Strukturen nach dem Transfer auf beschichtete Kupfernetze zur besseren Fixierung.

Die Analyse im Transmissionselektronenmikroskop belegt die Synthese durchgängig solider Nanofasern aus amorphem Kohlenstoff. In den Strukturen können keine kristallinen Bereiche nachgewiesen werden. Die kurze Behandlung im Ultraschall für den Transfer auf beschichtete Kupfernetze resultierte teilweise in einer Zerstörung der Faserstruktur. Dies deutet ebenfalls auf eine amorphe Zusammensetzung der CNFs hin, die sich durch eine geringere mechanische Stabilität gegenüber graphitischen Strukturen auszeichnet. Zudem zeigt eine Analyse mittels Feinbereichsbeugung keine Reflexe im Beugungsmuster. Der Durchmesser der Kohlenstoffnanofasern stimmt mit den Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie überein und liegt bei durchschnittlich 30 – 40 nm.

Um eine Synthese von Graphen auf der katalytisch aktiven Kupferfolie unterhalb der Kohlenstoffnanofasern ausschließen zu können, wird die Folie über den in Kapitel I beschriebenen Prozess chemisch

geätzt und die vermeintlich vorhandene Monolage auf Siliciumdioxid/Silicium transferiert. Mittels Ramanspektroskopie wurden jedoch lediglich Spektren analog zu Abbildung IV.10 gemessen. Die vergleichsweise hohe Intensität der G' -Bande im Spektrum von Graphen sollte zudem auch direkt auf der Kupferfolie nachweisbar sein. Eine Synthese der zweidimensionalen Schicht aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff über die thermische Zersetzung von *DOPT* kann daher ausgeschlossen werden. Die nadel-förmige Struktur des Kohlenstoffvorläufers begünstigt eine Synthese der eindimensionalen Nanofasern. Um einen möglichen katalytischen Einfluss der Kupferfolie auf die thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen überprüfen zu können, wird im folgenden Abschnitt inertes Siliciumdioxid/Silicium unter ansonsten identischen Parametern als Substrat verwendet.

Siliciumdioxid/Silicium

Die thermische Zersetzung von *DOPT* auf Silicium mit einer 600 nm dicken Schicht aus Siliciumdioxid erfolgt in Übereinstimmung zur Behandlung auf Kupfer bei einer Temperatur von 1000 °C. Die Ergebnisse der indirekten Analyse mittels Lichtmikroskopie sind in Abbildung IV.12 dargestellt.

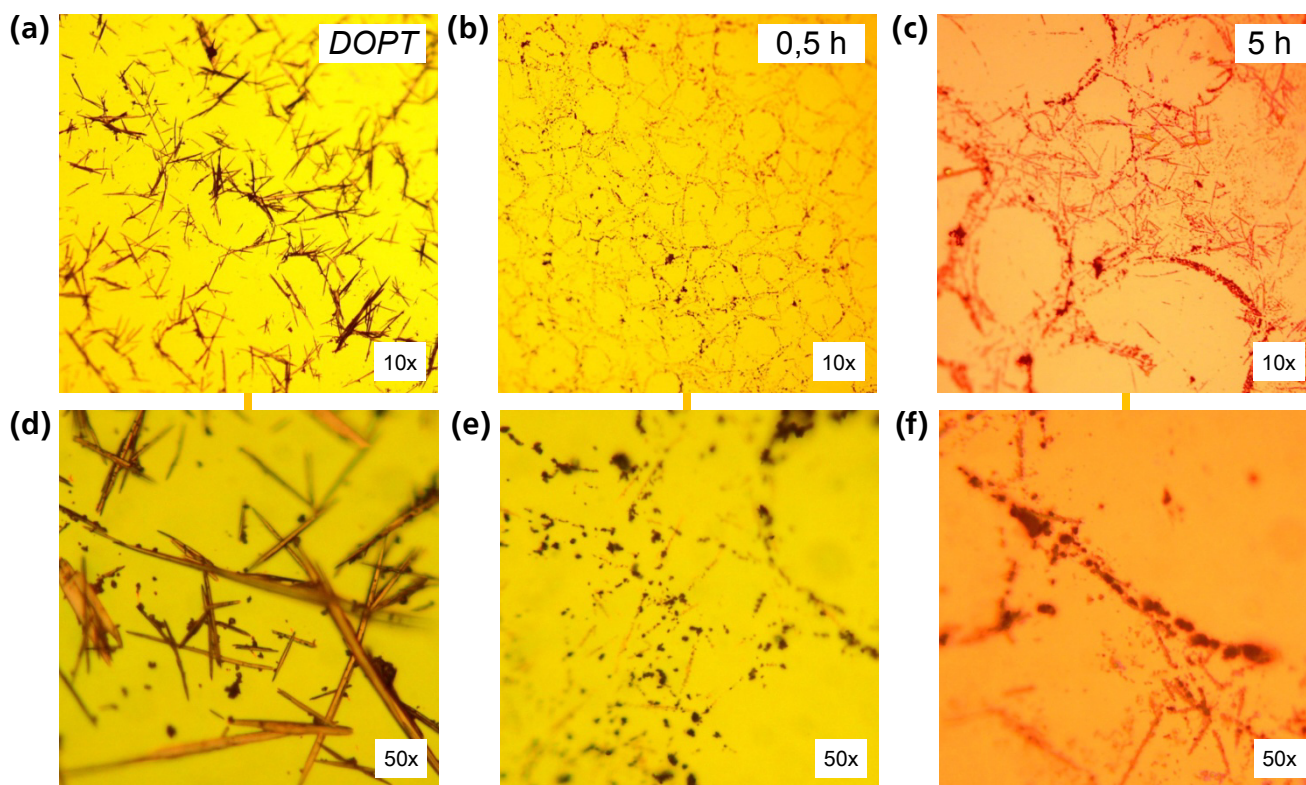


Abbildung IV.12 Analyse der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen auf SiO_2/Si mittels Lichtmikroskopie in zehnfacher (obere Reihe) und fünfzigfacher Vergrößerung (untere Reihe). (a)/(d) *DOPT* auf SiO_2/Si vor der thermischen Behandlung. (b)/(e) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 30 min. (c)/(f) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 5 h.

Die detaillierte Untersuchung der thermischen Behandlung erfolgt analog zum vorherigen Abschnitt über die Methode der Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung IV.13). Auch auf Siliciumdioxid/Silicium erfolgt eine Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs *DOPT* einhergehend mit der Synthese eindimensionaler Nanoröhren oder Nanofasern. Die Synthese der Nanostrukturen aus den Kristallen von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen wird dabei an dem hauptsächlich

auf nadelförmige Bereiche begrenzten Wachstum deutlich. Der Ursprung einer jeden einzelnen Faser beziehungsweise Röhre befindet sich offensichtlich dort, wo vor der thermischen Behandlung ein Kristall lokalisiert war. Die eindimensionalen Strukturen zeigen analog zur Zersetzung auf Kupfer Krümmungen, die einen hohen Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff nahelegen. Die quantitative Ausbeute an Nanostrukturen ist im Vergleich mit der thermischen Zersetzung auf Kupferfolie größer. Zusätzlich wird ein Unterschied in der Beschaffenheit der Nanostrukturen abhängig von der Dauer der Behandlung bei einer Temperatur von 1000 °C im Rasterelektronenmikroskop sichtbar. Während der Durchmesser der eindimensionalen Strukturen nach einer Synthese für 30 Minuten mit ~ 30 nm vergleichbar zu den Fasern auf Kupfer ist, steigt der mittlere Durchmesser für eine längere Behandlungsdauer von fünf Stunden auf ~ 80 nm an. Die Unterschiede im Durchmesser und der Menge an eindimensionalen Nanostrukturen deuten auf variierende Reaktionswege je nach verwendetem Substrat hin, wobei sich eine mögliche katalytische Aktivität von Kupfer wohl eher negativ auf die Synthese auswirkt. Potentielle Veränderungen in der Art und Qualität der Nanostrukturen werden daher wie zuvor über die Methoden der Ramanspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

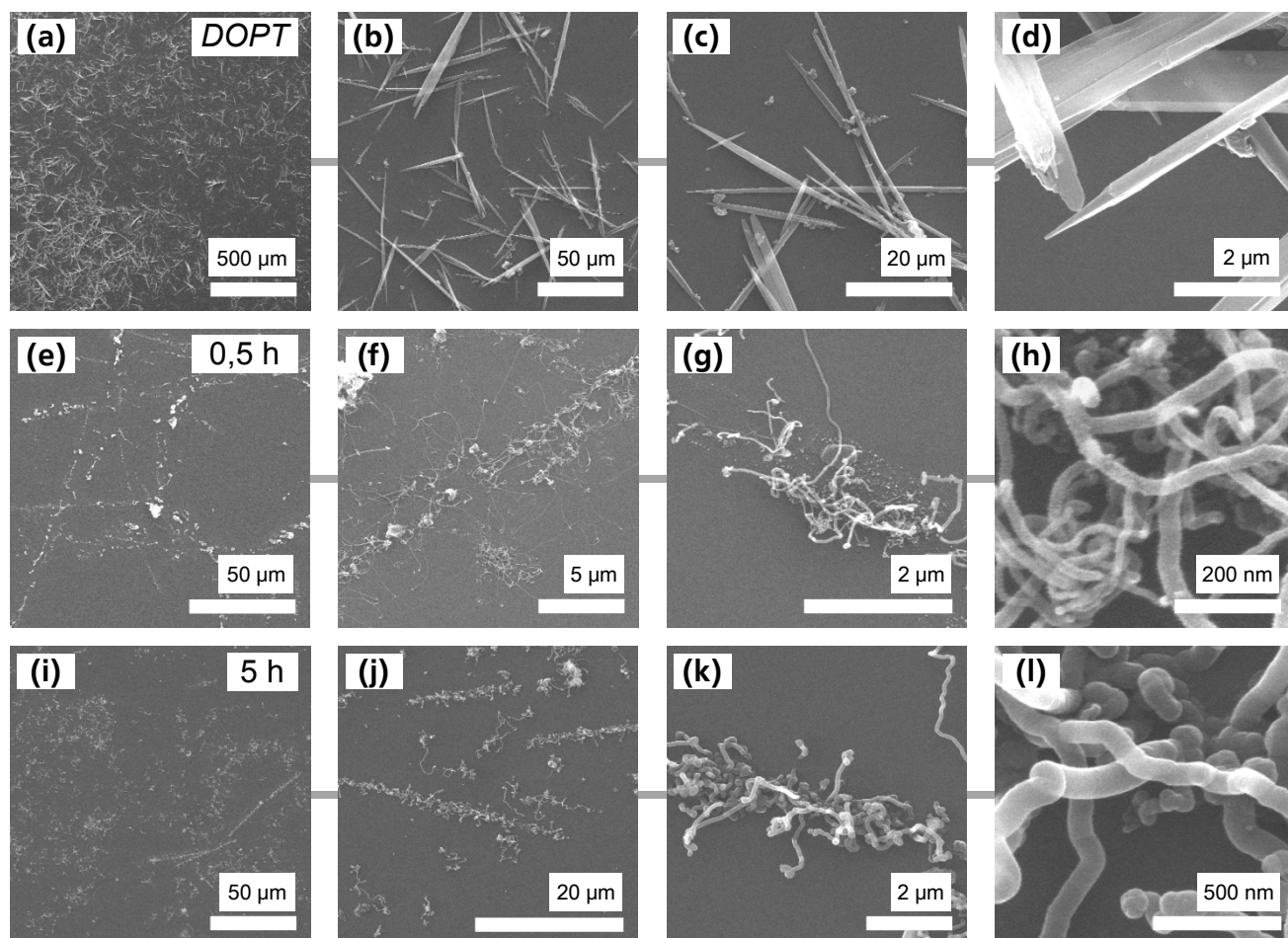


Abbildung IV.13 Analyse der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf SiO_2/Si mittels Rasterelektronenmikroskopie. (a) – (d) DOPT auf SiO_2/Si vor der thermischen Behandlung. (e) – (h) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 30 min. (i) – (l) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 5 h.

Das Ergebnis der qualitativen Analyse mittels Ramanspektroskopie ist in Abbildung IV.14 dargestellt.

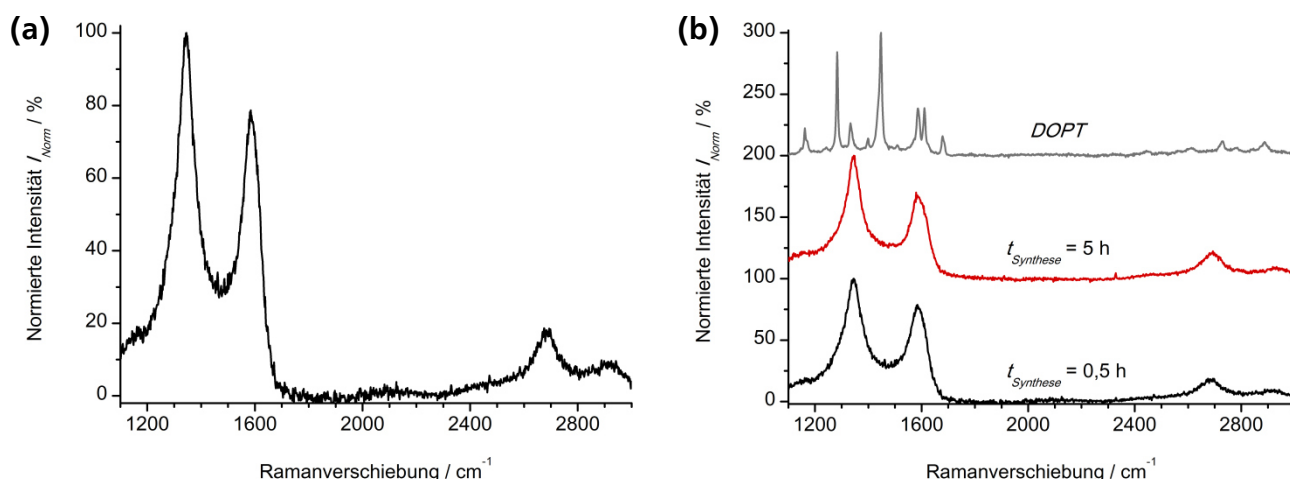


Abbildung IV.14 Ramanspektroskopische Analyse eindimensionaler Nanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf SiO_2/Si (Anregungswellenlänge: 514 nm). (a) Repräsentatives Ramanspektrum. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von DOPT und Kohlenstoffnanostrukturen in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese.

Trotz einer Veränderung des Durchmessers der Nanostrukturen in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung gleichen sich die Ramanspektren in der Position und Intensität der Banden. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse ist in Tabelle IV.2 gegeben. Die Werte sind dabei in guter Übereinstimmung mit den auf Kupferfolie synthetisierten Kohlenstoffnanofasern. Der Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff ist verglichen mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff geringfügig größer. Auf Siliciumdioxid/Silicium wird zusätzlich auch die G' -Bande detektiert, wobei diese eine ebenfalls sehr geringe Intensität vorweist.

Tabelle IV.2 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Analyse eindimensionaler Nanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf SiO_2/Si (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die Daten sind in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese bei einer Temperatur von 1000 °C aufgeführt.

Dauer der Synthese $t_{\text{Synthese}} / \text{h}$	Position / cm^{-1}			Intensitätsverhältnis	
	D-Bande	G-Bande	G'-Bande	I_D / I_G	$I_{G'} / I_G$
0,5	1344 +/- 5	1584 +/- 4	2689 +/- 5	1,2 +/- 0,1	0,3 +/- 0,1
5,0	1348 +/- 3	1585 +/- 1	2693 +/- 1	1,4 +/- 0,1	0,3 +/- 0,0

Die abschließende Charakterisierung erfolgt mittels Transmissionselektronenmikroskopie. In Abbildung IV.15 sind Aufnahmen der eindimensionalen Nanostrukturen direkt auf den für die Synthese verwendeten SiO_x -Netzen dargestellt. Der Transfer auf beschichtete Kupfernetze über eine Ultraschallbehandlung in Ethanol hatte eine vollständige Zerstörung der Kohlenstoffnanofasern zur Folge. Die Analyse im Transmissionselektronenmikroskop belegt die Synthese amorpher, solider Kohlenstoffnanofasern von hoher Flexibilität. Kristalline Bereiche sind analog zur Synthese auf Kupfer nicht nachweisbar. Auch die Untersuchung mittels Feinbereichsbeugung bestätigt den amorphen Aufbau der CNFs. Obwohl Unterschiede in Quantität und Durchmesser auftreten, resultiert die thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen demnach unabhängig vom gewählten Substrat in grundsätzlich identischen Nanostrukturen. Als drittes und letztes Substrat wird im folgenden Abschnitt die thermische Zersetzung auf einer Schicht aus den katalytisch aktiven Metallen Platin und Palladium untersucht.

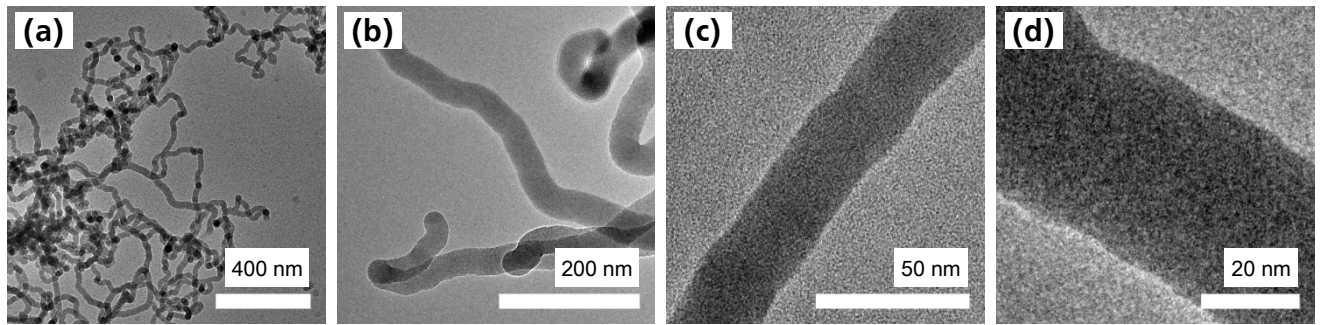


Abbildung IV.15 Analyse eindimensionaler Kohlenstoffnanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf Siliciumdioxid. Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt. Für die Aufnahmen wurden die Nanostrukturen direkt auf einem SiO_x -Netz synthetisiert. Eine Analyse mittels Feinbereichsbeugung bestätigt den amorphen Aufbau der Kohlenstoffnanofasern.

Platin/Palladium auf Siliciumdioxid/Silicium

Abschließend wird die thermische Zersetzung an einem Gemisch aus den katalytisch hochgradig aktiven Metallen Platin und Palladium (im Verhältnis 80/20) analysiert. Eine 20 nm dicke Schicht wird hierzu auf Siliciumdioxid/Silicium abgeschieden und anschließend mit DOPT beschichtet. Die Untersuchungen im Lichtmikroskop bestätigen die thermische Zersetzung der nadelförmigen Kristalle, wobei Rückstände an der Oberfläche des Substrates verbleiben (Abbildung IV.16).

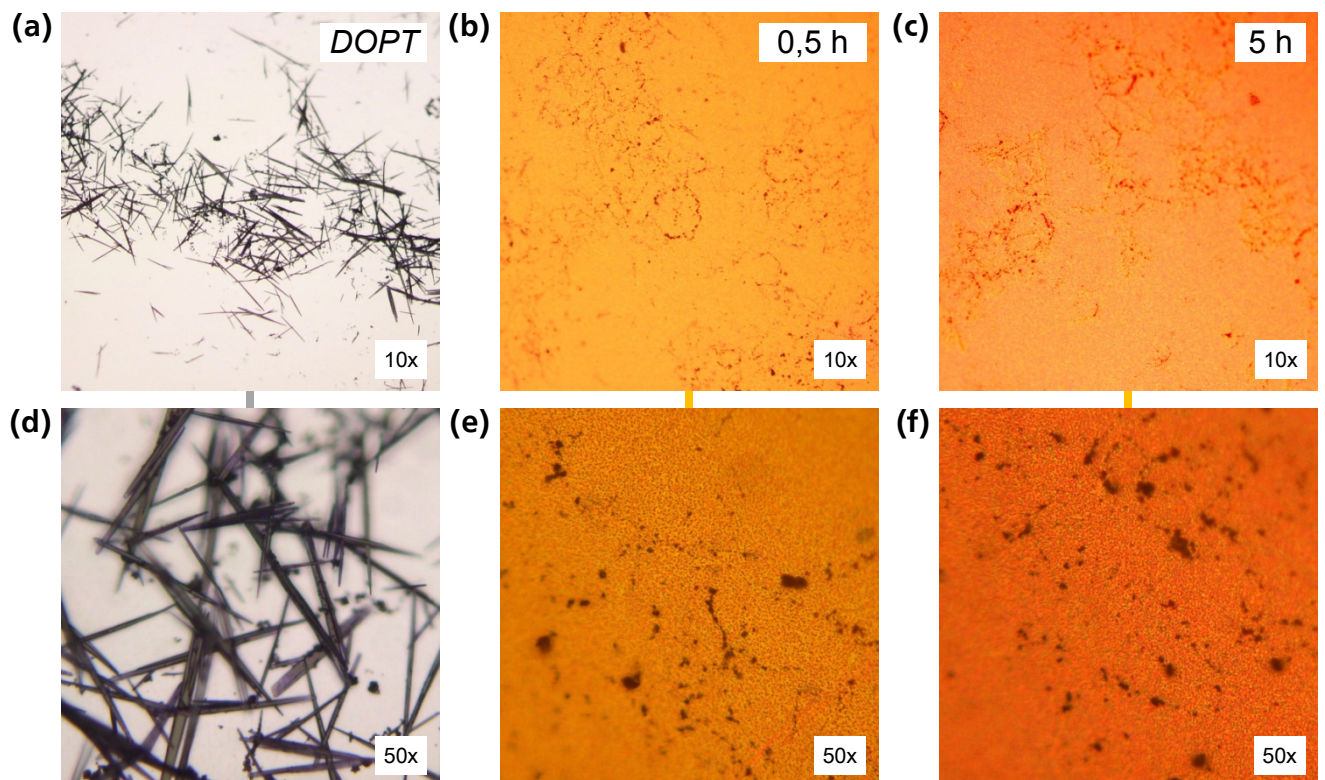


Abbildung IV.16 Analyse der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen an Platin/Palladium (80/20) auf SiO_2/Si . Die Charakterisierung erfolgte mittels Lichtmikroskopie in zehnfacher (obere Reihe) und fünfzigfacher Vergrößerung (untere Reihe). (a)/(d) DOPT auf Pt/Pd vor der thermischen Behandlung. (b)/(e) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 30 min. (c)/(f) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 5 h.

Zusätzlich wird eine deutliche optische Veränderung der Beschichtung aus Platin/Palladium durch die thermische Behandlung sichtbar. Neben der farblichen Veränderung entsteht auch der Eindruck einer unregelmäßigeren, rauen Oberfläche.

Die eigentliche Charakterisierung der thermischen Zersetzung beziehungsweise der Nachweis einer Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen erfolgt in Übereinstimmung zu den anderen Substraten im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung IV.17). Durch die thermische Behandlung bilden sich Nanopartikel aus Platin/Palladium auf dem Substrat aus SiO_2/Si , welche die optische Veränderung der Oberfläche im Lichtmikroskop erklären. Darüber hinaus resultiert die thermische Zersetzung bei einer Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in eindimensionalen Nanostrukturen, die mit ihrem mittleren Durchmesser von $30 - 40\text{ nm}$ denen auf Kupfer und Siliciumdioxid/Silicium (für eine Dauer der Synthese von 30 min) gleichen.

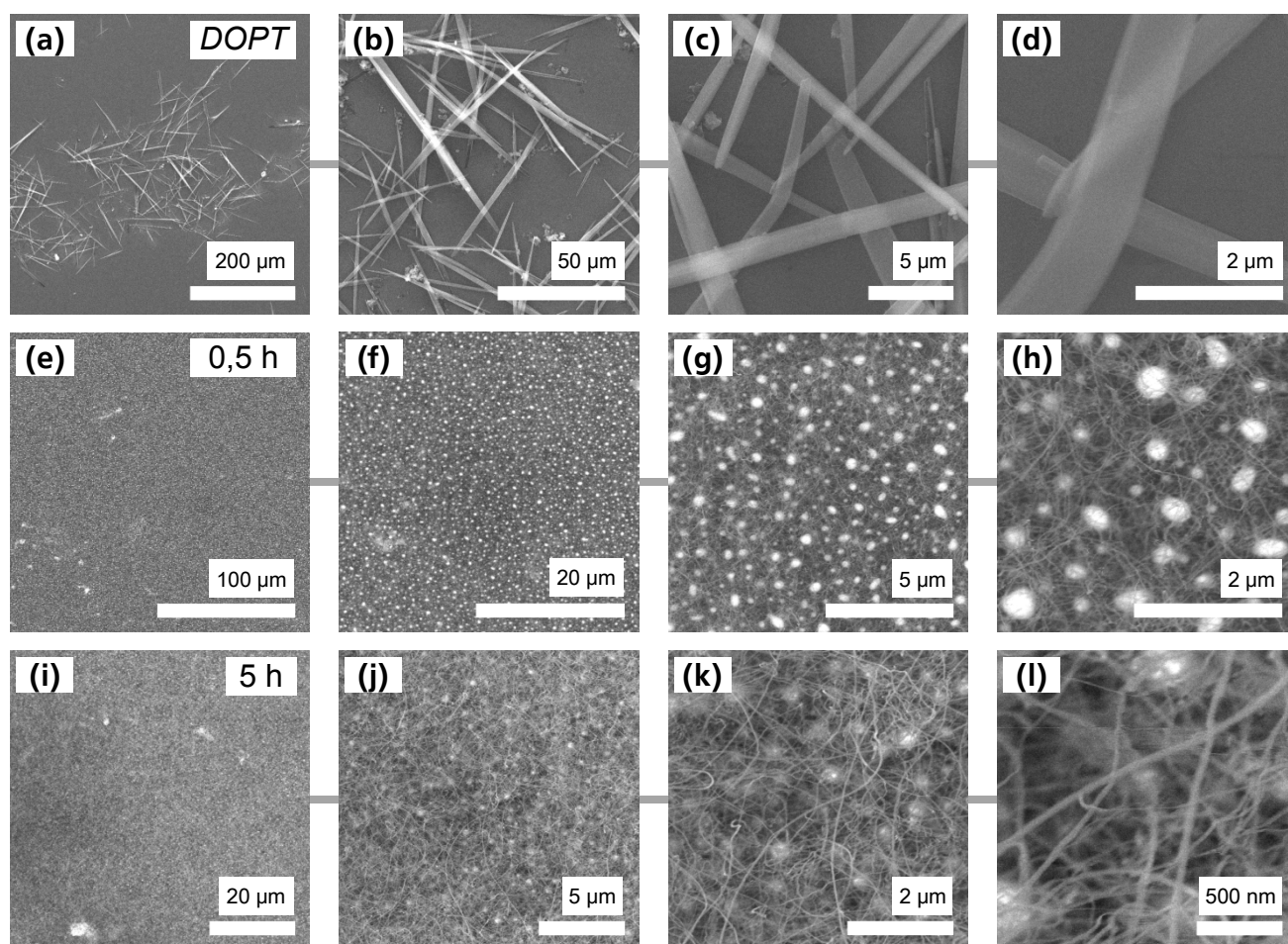


Abbildung IV.17 Analyse der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen an Platin/Palladium (80/20) im Rasterelektronenmikroskop. (a) – (d) DOPT auf Pt/Pd vor der thermischen Behandlung. (e) – (h) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min . (i) – (l) Nach der thermischen Behandlung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 h .

Im direkten Vergleich liegt die Menge an synthetisierten Nanoröhren oder Nanofasern deutlich über der Quantität auf den beiden anderen Substraten. Dies deutet auf eine katalytische Zersetzung des Kohlenstoffvorläufers an den Nanopartikeln aus Platin und Palladium hin, da die restlichen Parameter mit den vorherigen Synthesen übereinstimmen. Für eine längere Behandlungsdauer steigt zudem die Anzahl an Nanostrukturen beziehungsweise deren Länge drastisch an.

Die qualitative Analyse der hergestellten eindimensionalen Nanostrukturen erfolgt zuerst über die Methode der Ramanspektroskopie (Abbildung IV.18). Die Spektren gleichen denen der Nanofasern, die auf Kupfer und Siliciumdioxid/Silicium hergestellt wurden. Neben der *D*- und *G*-Bande lässt sich die Ausbildung der *G'*-Bande bei einer Ramanverschiebung von $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ erahnen, jedoch ist, analog zur Umsetzung auf Kupferfolie, die Intensität zu gering für eine Auswertung. Das für 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen charakteristische Spektrum ist nicht mehr nachzuweisen. Eine Abhängigkeit des Ramanspektrums der Nanofasern oder Nanoröhren von der Dauer der thermischen Behandlung und damit von der Menge an Kohlenstoffnanostrukturen ist in den Spektren nicht ersichtlich. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Ramanspektroskopie ist in Tabelle IV.3 gegeben.

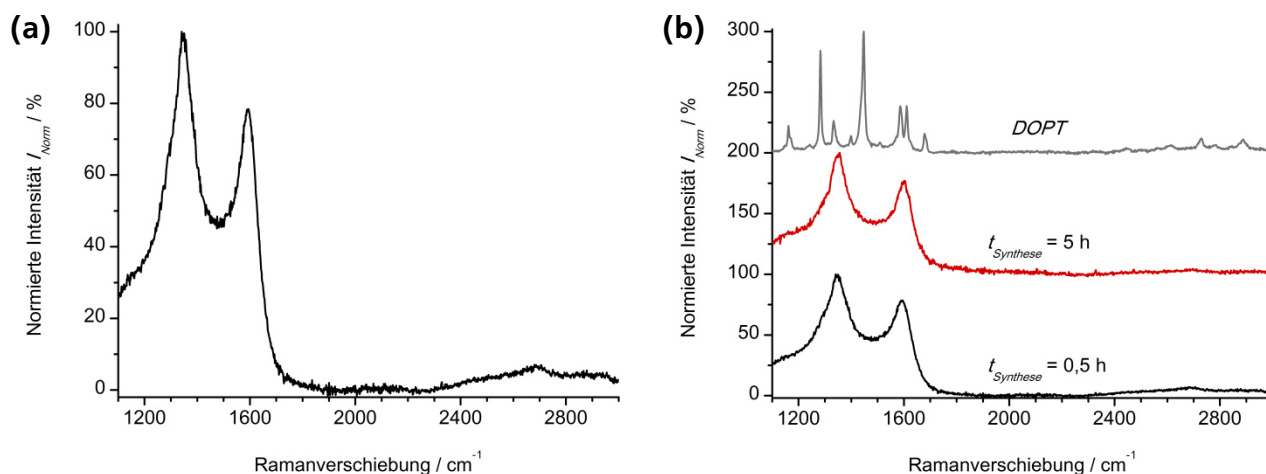


Abbildung IV.18 Analyse von Kohlenstoffnanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen an Platin/Palladium (80/20). Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. (a) Repräsentatives Ramanspektrum. (b) Gegenüberstellung der Ramanspektren von DOPT und Kohlenstoffnanofasern in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese.

Tabelle IV.3 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Analyse eindimensionaler Nanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von DOPT an Platin/Palladium (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die Daten sind in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese bei einer Temperatur von 1000 °C aufgeführt.

Dauer der Synthese $t_{\text{Synthese}} / \text{h}$	Position / cm^{-1}		Intensitätsverhältnis I_D / I_G
	<i>D</i> -Bande	<i>G</i> -Bande	
0,5	1350 \pm 4	1594 \pm 2	1,3 \pm 0,1
5,0	1351 \pm 6	1597 \pm 4	1,3 \pm 0,1

Zur Klassifizierung der eindimensionalen Nanostrukturen werden diese im Transmissionselektronenmikroskop charakterisiert (Abbildung IV.19). Neben einer Synthese an Nanopartikeln aus Platin/Palladium direkt auf TEM-Netzen erfolgt auch ein Transfer auf beschichtete Kupfernetze für eine bessere Fixierung der hochgradig flexiblen Strukturen. Die Untersuchung belegt die Synthese amorpher Kohlenstoffnanofasern vergleichbar zu den anderen Substraten. Somit ändert das Vorliegen der Nanopartikel aus Platin/Palladium einzig die Quantität der Nanostrukturen. Der Aufbau und die Qualität der Fasern bleiben weitgehend unverändert. Da der Transferprozess über Ultraschallbehandlung in Ethanol eine vollständige Zerstörung der Faserstruktur zur Folge hatte, konnte keine höhere Auflösung erzielt werden. Die Untersuchung mittels Feinbereichsbeugung bestätigt jedoch wiederum den amorphen Aufbau der CNFs.

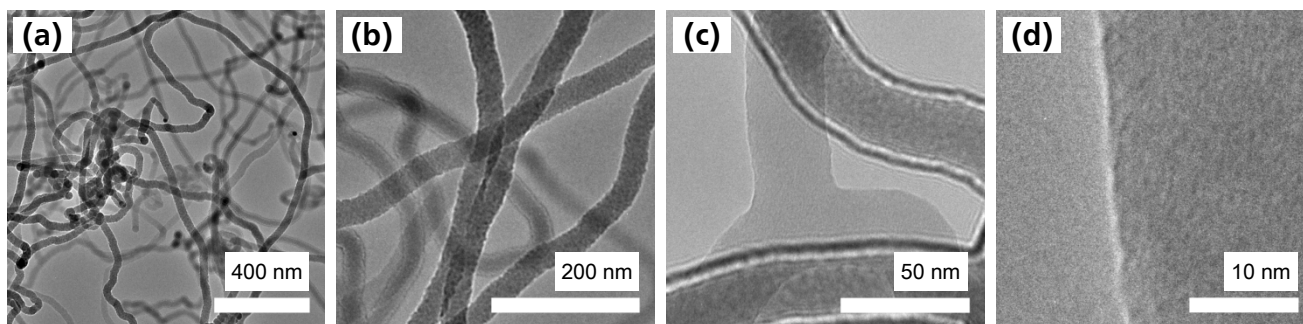


Abbildung IV.19 Analyse eindimensionaler Kohlenstoffnanostrukturen aus der thermischen Zersetzung von DOPT an Platin/Palladium (80/20). Die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV. Die Synthese wurde direkt an den Nanopartikeln auf einem TEM-Netz durchgeführt. Eine Analyse mittels Feinbereichsbeugung bestätigt ebenfalls den amorphen Aufbau der Kohlenstoffnanofasern.

Zusätzlich werden die synthetisierten Kohlenstoffnanofasern mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie direkt auf dem für die Synthese verwendeten Substrat mit Nanopartikeln analysiert. In Abbildung IV.20 ist das Übersichtsspektrum aufgetragen sowie das $C1s$ -Spektrum mit den charakteristischen Einzelkurven der Bindungstypen dargestellt.

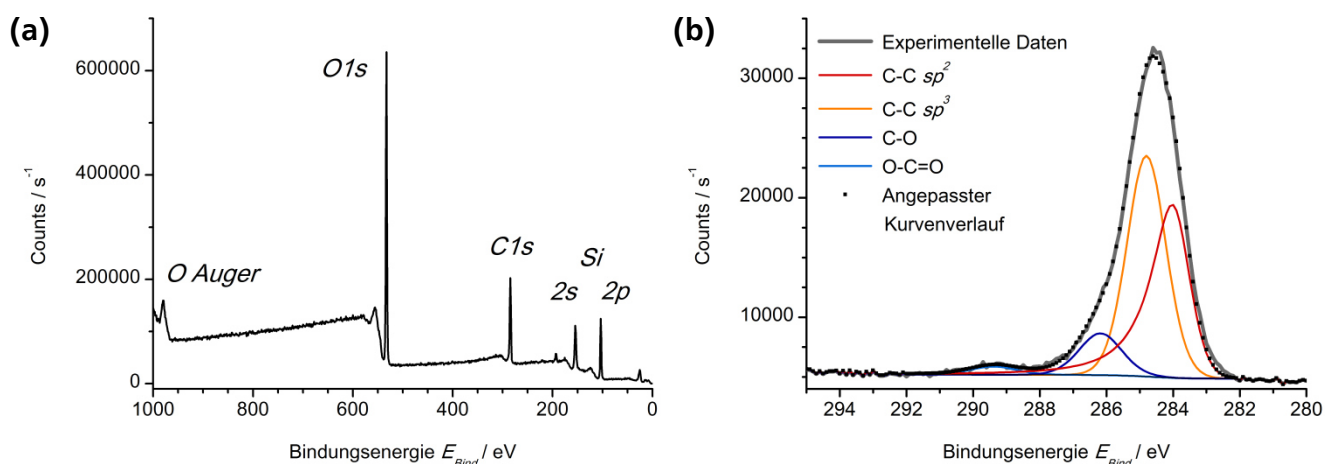


Abbildung IV.20 Röntgenphotoelektronenspektroskopische Analyse von Kohlenstoffnanofasern aus der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenyltetraacen an Platin/Palladium. (a) Übersichtsspektrum mit den Elementen Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff. (b) Repräsentatives $C1s$ -Spektrum der Kohlenstoffnanofasern. Neben den experimentellen Daten ist jeweils ein angepasster Kurvenverlauf dargestellt, der aus einer Basislinie und charakteristischen Einzelkurven für die unterschiedlichen Bindungstypen ($C-C sp^2$, $C-C sp^3$, $C-O$, $O-C=O$) resultiert.

Das Übersichtsspektrum der synthetisierten Nanofasern und des Substrates belegt das Vorliegen der Elemente Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Auch wird bei ~ 192 eV ein geringer Anteil an Bor nachgewiesen, der auf die Dotierung des Substrates aus Siliciumdioxid/Silicium zurückzuführen ist. Während jedoch die Substratoberfläche detektiert wird, können weder Signale für Platin noch für Palladium in den Spektren nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung von nur wenigen Nanometern deutet dies auf eine Bedeckung der Katalysatorpartikel mit einer Schicht aus Kohlenstoff hin. Somit erfolgt die thermische Zersetzung des Kohlenstoffvorläufers DOPT und folglich auch das Wachstum der Nanofasern bevorzugt an den Nanopartikeln. Das $C1s$ -Spektrum in Abbildung IV.20b belegt den Aufbau der Nanofasern aus sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff und damit die Ergebnisse der Ramanspektroskopie. In geringen Mengen

liegen auch funktionelle Gruppen an der Oberfläche der CNFs vor, die möglicherweise auf Reste an Sauerstoff in der Reaktionskammer oder auf Reaktionen der Vorläuferspezies mit SiO₂ zurückzuführen sind. Den Großteil dieser funktionellen Gruppen bilden Hydroxy-/Epoxygruppen, wobei auch ein geringer prozentualer Anteil an Carboxylgruppen nachgewiesen wird. Carbonylgruppen werden dagegen nicht detektiert. Die Ergebnisse der Analyse mittels XPS sind in Tabelle IV.4 zusammengefasst.

Tabelle IV.4 Anteile an unterschiedlichen Bindungstypen im C1s-Spektrum von Kohlenstoffnanofasern. Die Werte wurden aus der Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie erhalten. Die Synthese erfolgte durch die thermische Zersetzung von DOPT bei einer Temperatur von 1000 °C auf Siliciumdioxid/Silicium beschichtet mit Platin/Palladium. Aufgrund der nicht eindeutigen Abgrenzung der Bindungstypen C–C sp² und C–C sp³ ist zusätzlich eine Gegenüberstellung der Anteile aller C–C - zu C–O -Bindungen aufgeführt.

Bindungstyp	C–C sp ²	C–C sp ³	C–O	C=O	O–C=O
Anteil im C1s-Spektrum / %	35,4	51,7	10,7	-	2,2
	87,1		12,9		

Basierend auf der effizienten katalytischen Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs DOPT an Nanopartikeln aus Platin und Palladium bei einer Temperatur von 1000 °C, wird zusätzlich die Möglichkeit einer thermischen Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen analysiert. Unter ansonsten identischen Parametern erfolgt die thermische Behandlung für fünf Stunden im Temperaturbereich zwischen 200 – 800 °C. In Abbildung IV.21 ist das Ergebnis der Untersuchung mittels Lichtmikroskopie wiedergegeben. Eine Ausbildung der Nanopartikel, die sich indirekt in der farblichen Veränderung der abgeschiedenen Schicht aus Platin/Palladium widerspiegelt, erfolgt nur bei einer Temperatur von 800 °C. Jedoch wird auch für niedrigere Temperaturen bis 400 °C eine Zersetzung der nadelförmigen Kristalle sichtbar. Bei einer Temperatur von 200 °C sind die Nadeln aus 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen zwar noch in ihrer Struktur erhalten, eine lokale Zersetzung kann aber bereits nachgewiesen werden.

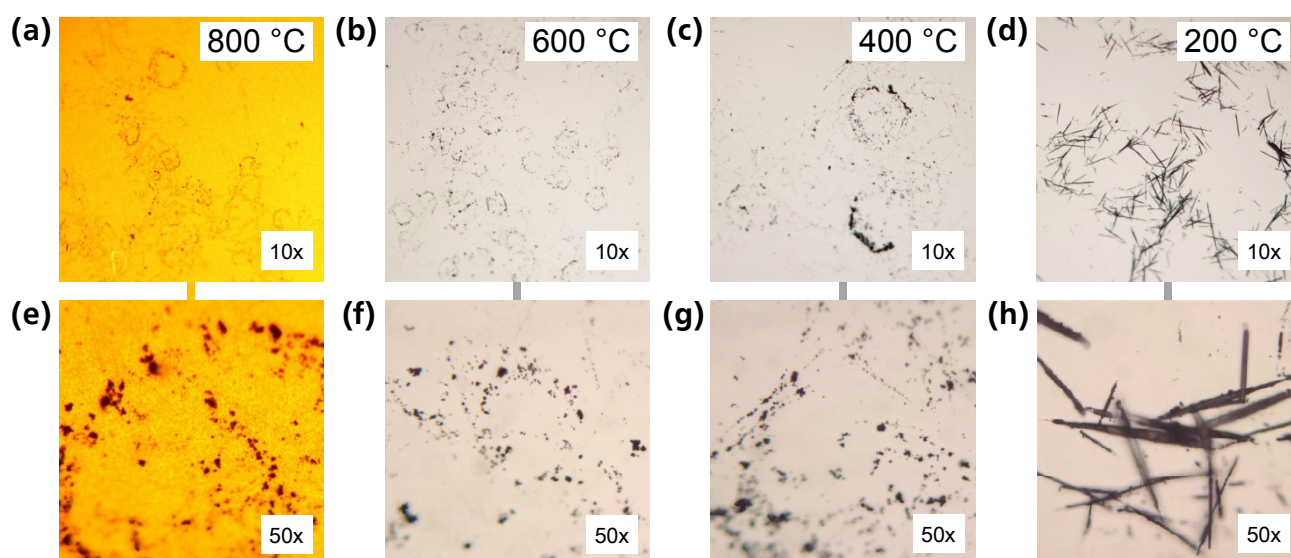


Abbildung IV.21 Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen an Platin/Palladium (80/20) auf SiO₂/Si. Die Untersuchung mittels Lichtmikroskopie bei zehnfacher (obere Reihe) und fünfzigfacher Vergrößerung (untere Reihe) erfolgte für die thermische Behandlung von DOPT in 10 mbar H₂ für 5 h bei variierender Temperatur. (a)/(e) 800 °C. (b)/(f) 600 °C. (c)/(g) 400 °C. (d)/(h) 200 °C.

Vor der Analyse der temperaturabhängigen Zersetzung von *DOPT* im Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung IV.22 zur Gegenüberstellung eine vergrößerte Aufnahme der mittels *Sputtern* aufgetragenen Schicht aus Platin/Palladium dargestellt. Die Oberfläche der 20 nm dicken Schicht ist relativ gleichmäßig und zeigt nur vereinzelt kleine Risse, die selbst bei hoher Vergrößerung kaum sichtbar sind.

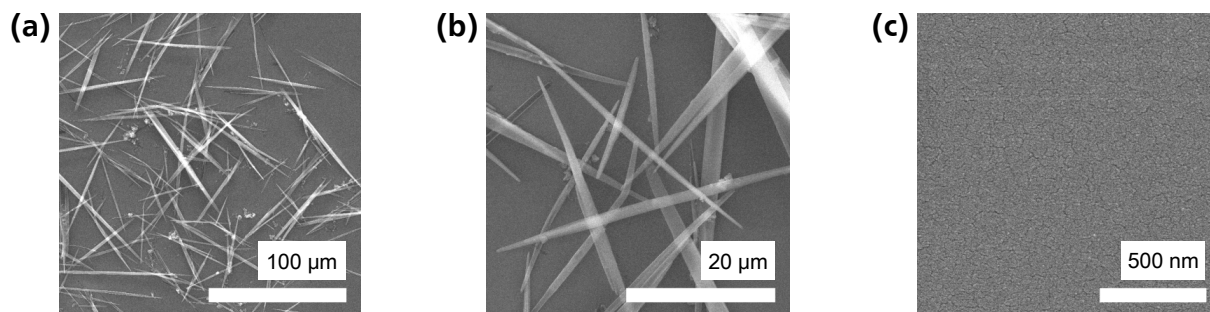


Abbildung IV.22 Analyse von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf einer Schicht aus 20 nm Platin/Palladium (80/20) im Rasterelektronenmikroskop. In (c) ist eine vergrößerte Aufnahme der mittels *Sputtern* aufgetragenen Schicht aus Pt/Pd vor der thermischen Behandlung dargestellt.

In Abbildung IV.23 ist die thermische Zersetzung von *DOPT* auf Platin/Palladium mittels Rasterelektronenmikroskopie in Abhängigkeit von der Temperatur der Behandlung (T_{Synthese}) untersucht.

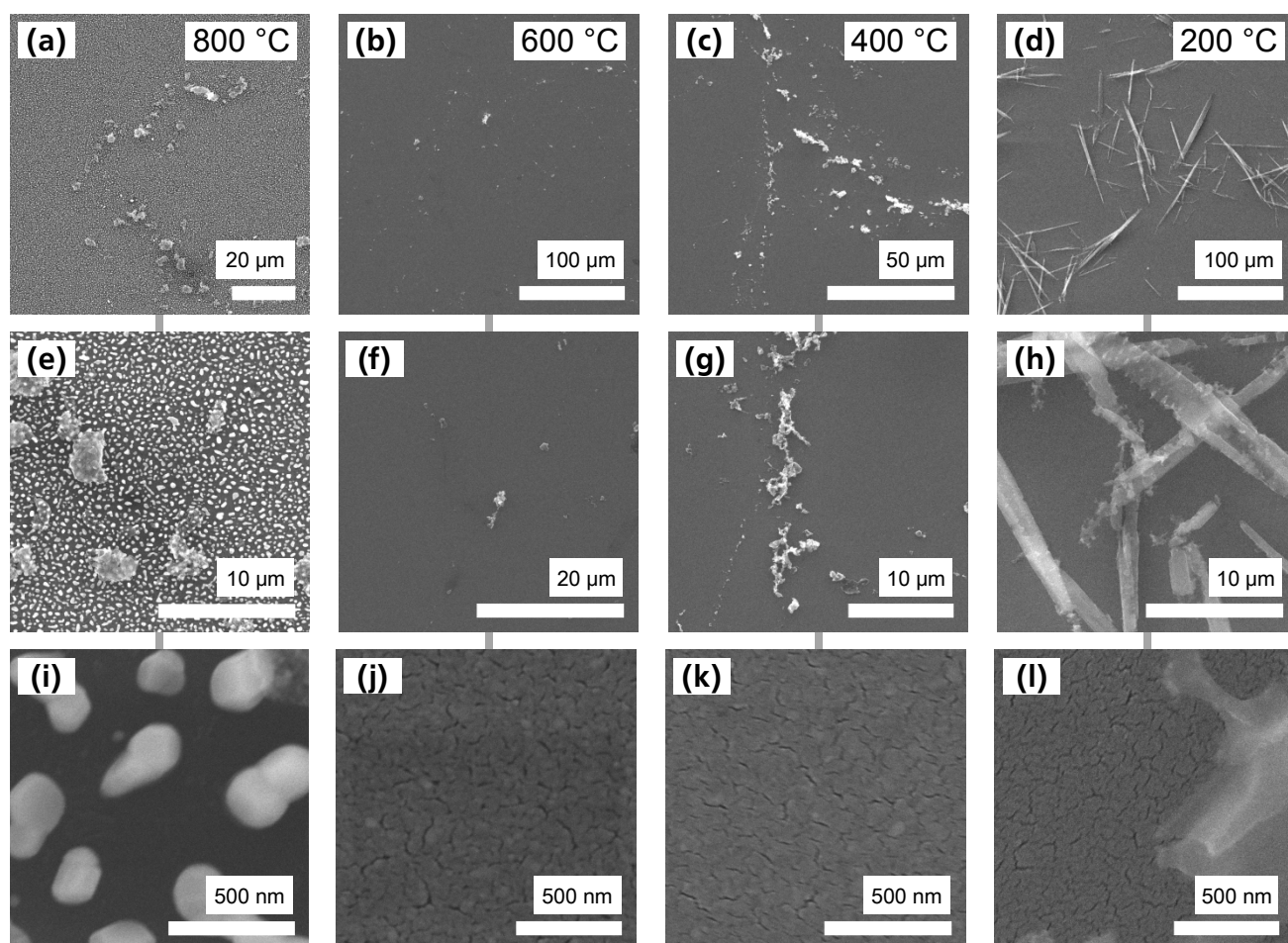


Abbildung IV.23 Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung von *DOPT* an Platin/Palladium (80/20) auf SiO_2/Si . Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgte für die thermische Behandlung von *DOPT* in 10 mbar H_2 für 5 h bei variierender Temperatur. (a)/(e)/(i) 800 °C. (b)/(f)/(j) 600 °C. (c)/(g)/(k) 400 °C. (d)/(h)/(l) 200 °C.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Lichtmikroskopie entstehen die Nanopartikel nur ab einer Temperatur von 800 °C, wobei sich jedoch im Bereich von 200 – 600 °C deutliche Risse in der aufgetragenen Schicht ausbilden. Die thermische Zersetzung des PAKs erfolgt bei allen Temperaturen, auch wenn bei 200 °C der Großteil der nadelförmigen Kristalle noch erhalten ist. Eine thermische Zersetzung in eindimensionale Nanostrukturen wie bei 1000 °C lässt sich für keine der niedrigeren Temperaturen nachweisen. Leichte Kontrastunterschiede auf der Oberfläche der Substrate für Temperaturen ab 400 °C könnten jedoch auf Ansätze eines Wachstums von Nanofasern hindeuten.

Für eine Charakterisierung möglicher Nanostrukturen auf der Oberfläche der Substrate wird die Methode der Ramanspektroskopie angewendet (Abbildung IV.24). Bereits für die thermische Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs an Platin/Palladium bei einer Temperatur von 200 °C verändert sich das Ramanspektrum deutlich. Zwar lassen sich die zwei intensivsten Banden aus dem Spektrum von DOPT noch erahnen, ausgeprägter ist jedoch die sich ausbildende G-Bande um 1600 cm⁻¹. Ab einer Temperatur von 600 °C sind sowohl die G-, als auch die D-Bande deutlich in den Spektren zu erkennen. Die Ergebnisse bestätigen damit die Anfänge einer thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen und die Synthese von Kohlenstoffnanofasern bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C. Die Anzahl beziehungsweise die Länge der Nanostrukturen ist jedoch viel zu gering für einen mikroskopischen Nachweis. Eine effiziente Synthese der Nanofasern ist nur bei einer Temperatur von 1000 °C gegeben.

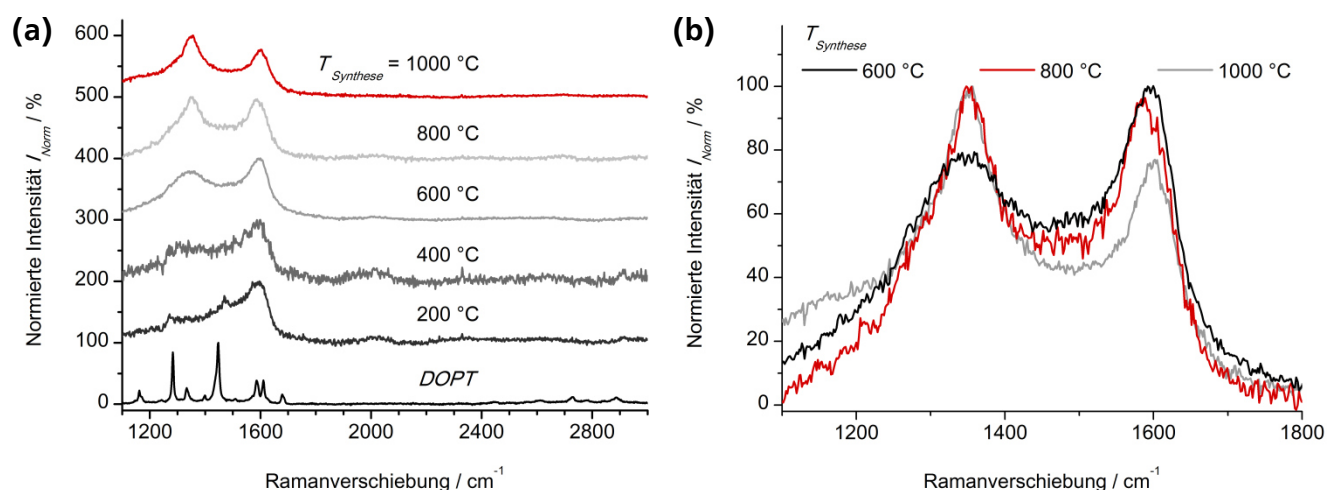


Abbildung IV.24 Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen an Platin/Palladium (80/20) auf SiO₂/Si. Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. (a) Gegenüberstellung der Ramanspektren von DOPT und Kohlenstoffnanofasern in Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Behandlung. (b) Gegenüberstellung der normierten Ramanspektren von Kohlenstoffnanofasern im Temperaturbereich von 600 – 1000 °C.

Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie hinsichtlich der Lage und Intensität der einzelnen Banden sind in Tabelle IV.5 in Abhängigkeit von der Temperatur der Behandlung zusammengefasst. Mit steigender Temperatur ist dabei ein geringfügiger Anstieg im Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande I_D / I_G zu beobachten. Da mit zunehmender Länge der Nanofasern die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Defektstrukturen ansteigt, deutet dieser Verlauf auf die Synthese sehr kurzer Nanofasern bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C hin.

Tabelle IV.5 Ergebnisse der Ramanspektroskopie für die Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung von DOPT an Platin/Palladium (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die Daten sind in Abhängigkeit von der Temperatur der Synthese zwischen 600 – 1000 °C aufgeführt.

Temperatur der Synthese $T_{\text{Synthese}} / ^\circ\text{C}$	Position / cm^{-1}		Intensitätsverhältnis I_D / I_G
	D-Bande	G-Bande	
1000	1351 +/- 6	1597 +/- 4	1,3 +/- 0,1
800	1352 +/- 4	1588 +/- 3	1,0 +/- 0,1
600	1346 +/- 5	1592 +/- 4	0,9 +/- 0,0

Abschließend folgt im nächsten Abschnitt eine Gegenüberstellung der unterschiedlichen Substrate hinsichtlich einer Synthese von Kohlenstoffnanofasern über die thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen.

Gegenüberstellung der Ergebnisse der unterschiedlichen Substrate

Ein Vergleich der Ramanspektren der bei einer Temperatur von 1000 °C synthetisierten Kohlenstoffnanofasern auf den drei untersuchten Substraten Kupfer, Siliciumdioxid/Silicium und Platin/Palladium auf SiO_2/Si ist in Abbildung IV.25 gegeben.

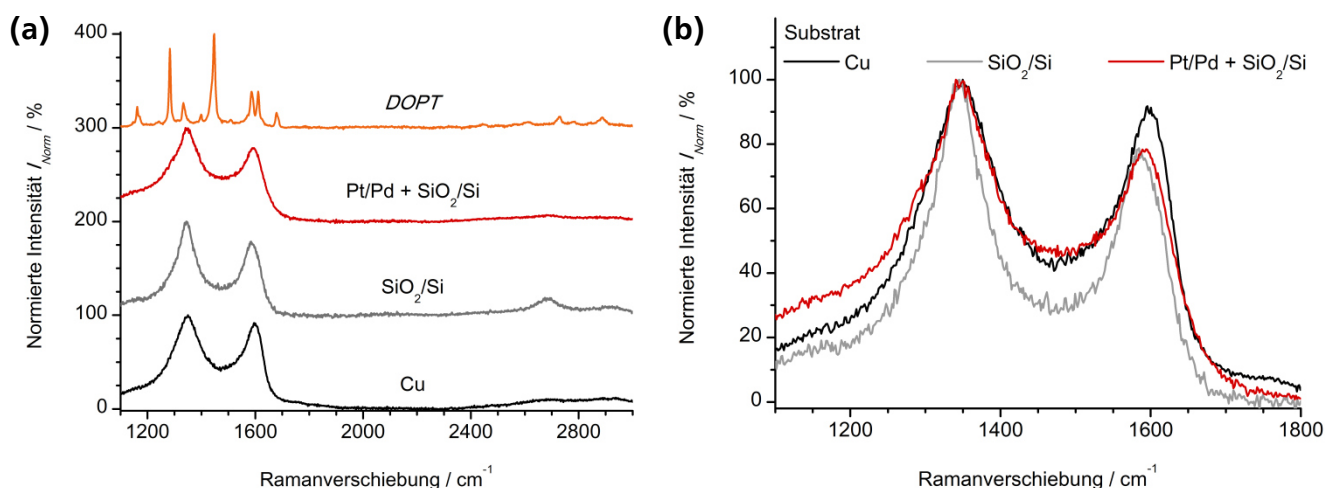


Abbildung IV.25 Gegenüberstellung der Ramanspektren von DOPT und Kohlenstoffnanofasern in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat zur Synthese (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die thermische Zersetzung in 10 mbar H_2 bei einer Temperatur von 1000 °C für 30 min wurde auf Kupferfolie, Siliciumdioxid/Silicium und SiO_2/Si beschichtet mit 20 nm Platin/Palladium (80/20) durchgeführt. (a) Gegenüberstellung der Ramanspektren in Abhängigkeit vom Substrat der thermischen Zersetzung. (b) Vergrößerter Bereich der normierten Spektren von 1100 – 1800 cm^{-1} .

Die Spektren stimmen in der Lage und Intensität von D- und G-Bande nahezu überein. Einzige Ausnahme bildet die G'-Bande, die zwar in allen Fällen sehr schwach ausgeprägt ist, aber nur auf Siliciumdioxid/Silicium eindeutig detektiert wird. Eine Übersicht zu den Ergebnissen der Ramanspektroskopie auf den variierenden Substraten ist in Tabelle IV.6 gegeben. Geringfügige Abweichungen in den einzelnen Werten können dabei auch auf Effekte der unterschiedlichen Substratoberflächen zurückzuführen sein.

Tabelle IV.6 Ergebnisse der Analyse von Kohlenstoffnanofasern mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge: 514 nm). Die Daten sind in Abhängigkeit von der Dauer der Synthese bei einer Temperatur von 1000 °C und dem verwendeten Substrat für die thermische Behandlung aufgeführt.

Dauer der Synthese $t_{\text{Synthese}} / \text{h}$	Substrat	Position / cm^{-1}		Intensitätsverhältnis I_D / I_G
		D-Bande	G-Bande	
0,5	Cu	1349 +/- 5	1599 +/- 4	1,2 +/- 0,1
	SiO ₂ /Si	1344 +/- 5	1584 +/- 4	1,2 +/- 0,1
	Pt/Pd auf SiO ₂ /Si	1350 +/- 4	1594 +/- 2	1,3 +/- 0,1
5,0	Cu	1348 +/- 6	1603 +/- 2	1,3 +/- 0,1
	SiO ₂ /Si	1348 +/- 3	1585 +/- 1	1,4 +/- 0,1
	Pt/Pd auf SiO ₂ /Si	1351 +/- 6	1597 +/- 4	1,3 +/- 0,1

In Abbildung IV.26 ist eine Gegenüberstellung des mittleren Durchmessers der Kohlenstoffnanofasern in Abhängigkeit vom zur Synthese verwendeten Substrat dargestellt. Einzig der Wert für die längere thermische Behandlung von DOPT auf Siliciumdioxid/Silicium weicht dabei mit ~ 80 nm vom Substrat unabhängigen, mittleren Durchmesser der Nanofasern mit 30 – 40 nm ab. Zusätzlich ist ein Vergleich zwischen dem Durchmesser der Partikel aus Platin/Palladium und der daran synthetisierten Kohlenstoffnanofasern gegeben. Der mittlere Durchmesser der Partikel ist mit ~ 300 nm fast zehnmal so groß wie der Durchmesser der daran wachsenden CNFs.

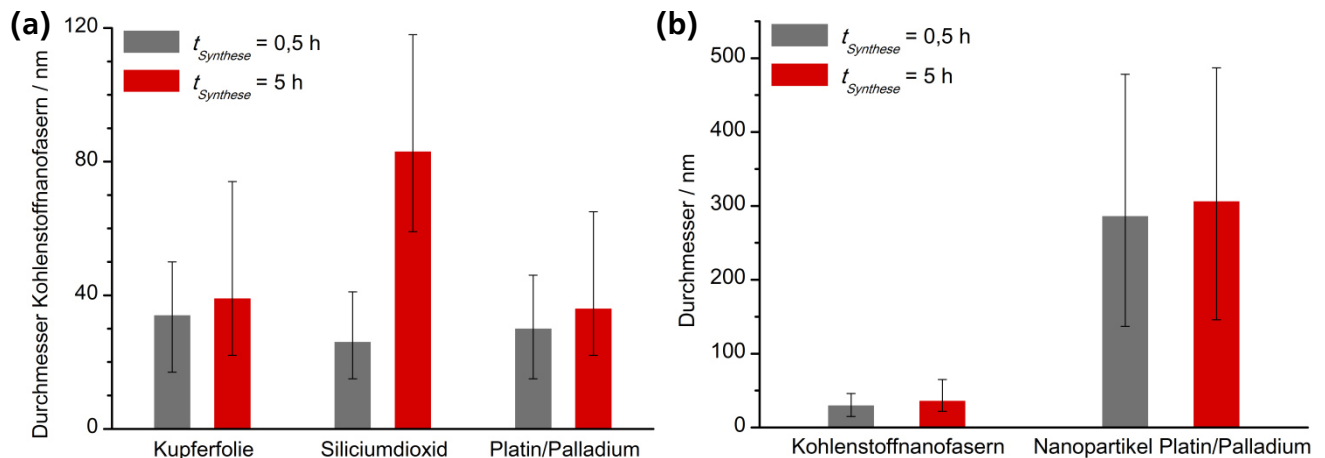


Abbildung IV.26 Gegenüberstellung des mittleren Durchmessers der Kohlenstoffnanofasern aus der thermischen Zersetzung von DOPT. Die Werte sind in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat zur Synthese der CNFs aufgeführt. Die Fehlerbalken sind dabei keine Standardabweichung, sondern geben den jeweils kleinsten und größten aller gemessenen Durchmesser an. In (b) sind die mittleren Durchmesser der Kohlenstoffnanofasern und der Nanopartikel aus Platin/Palladium für unterschiedliche Syntheszeiten dargestellt.

Eine Zusammenfassung der Werte für den Durchmesser der Kohlenstoffnanofasern, inklusive der jeweiligen Standardabweichung, ist in Tabelle IV.7 gegeben. Verglichen mit den teilweise deutlichen Unterschieden zwischen dem Mittelwert und dem größten und kleinsten gemessenen Durchmesser fällt die Standardabweichung mit ~ 10 nm relativ gering aus. Der Durchmesser der meisten CNFs liegt im Bereich von 20 – 50 nm. Einzige Ausnahme bildet die thermische Behandlung auf SiO₂/Si über einen Zeitraum von fünf Stunden.

Tabelle IV.7 Zusammenfassung der mittleren Durchmesser von Kohlenstoffnanofasern, welche über die thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen synthetisiert wurden. Neben der Standardabweichung ist der jeweils kleinste und größte aller gemessenen Durchmesser angegeben.

Substrat	Dauer der Synthese $t_{\text{Synthese}} / \text{h}$	Durchmesser Kohlenstoffnanofasern / nm		
		Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert
Cu	0,5	34 +/- 10	17	50
	5,0	39 +/- 14	22	74
SiO ₂ /Si	0,5	26 +/- 8	15	41
	5,0	83 +/- 24	59	118
Pt/Pd auf SiO ₂ /Si	0,5	30 +/- 7	15	46
	5,0	36 +/- 8	22	65

IV.4.2 Applikation amorpher Kohlenstoffnanofasern in Chemoresistoren

Die aus der thermischen Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen herstellbaren Kohlenstoffnanofasern werden desweiteren als sensorisch aktives Material in Chemoresistoren eingesetzt. Das Sensorsubstrat bildet wie bereits in Kapitel III Aluminiumoxid, welches mit Platinelektroden auf der Vorderseite und einem Platinheizelement auf der Rückseite versehen ist. Das Edukt *DOPT* weist auf dem Sensorsubstrat auch in großen abgeschiedenen Mengen keine messbare Leitfähigkeit vor. Der elektrische Widerstand des *PAKs* liegt oberhalb des maximal nachweisbaren Widerstands von $\sim 120 \text{ M}\Omega$. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, nach der *DOPT* ein Halbleiter mit einer Bandlücke von mehr als 2 eV ist. Um einen Transfer separat synthetisierter Kohlenstoffnanofasern einschließlich der allgemein schwierigen Kontaktierung eindimensionaler Nanomaterialien zu umgehen, erfolgt die thermische Behandlung von *DOPT* direkt auf dem Sensorsubstrat. Die Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen bei einer Temperatur von 1000 °C auf dem Substrat aus Aluminiumoxid resultiert jedoch in keiner messbaren, leitfähigen Struktur. Die Nanofasern sind, analog zu der thermischen Behandlung auf inertem Siliciumdioxid/Silicium, in ihrer Anzahl und speziell ihrer Länge zu gering, um die beiden Elektroden zu verbinden. Daher wird im Folgenden eine thermische Zersetzung von *DOPT* mit dem Katalysator Platin/Palladium auf dem Sensorsubstrat untersucht.

Um eine Kontaktierung der beiden Elektroden über die mittels *Sputtern* aufgetragene Schicht aus 20 nm Platin/Palladium (im Verhältnis 80/20) ausschließen zu können, wird eine Referenz ohne abgeschiedenes *DOPT* ebenfalls der thermischen Behandlung unterzogen. Durch die Ausbildung von Nanopartikeln wird die zuvor messbare Verbindung der beiden Elektroden in der Größenordnung von $\sim 40 \Omega$ unterbrochen und es lässt sich kein Widerstand mehr detektieren. Das zusätzliche Abscheiden von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf der Katalysatorschicht resultiert nach der thermischen Zersetzung des *PAKs* in einem dichten Netzwerk aus Kohlenstoffnanofasern auf dem Sensorsubstrat, welches die Elektroden verbindet. Durch die direkte Kontaktierung der Platinelektroden während der Synthese liegt der messbare Widerstand des Chemoresistors im Bereich von $\sim 1 \text{ M}\Omega$. Der gesamte Prozess und die verschiedenen untersuchten Varianten zur Herstellung eines resistiven Gassensors aus Kohlenstoffnanofasern sind in Abbildung IV.27 zusammengefasst.

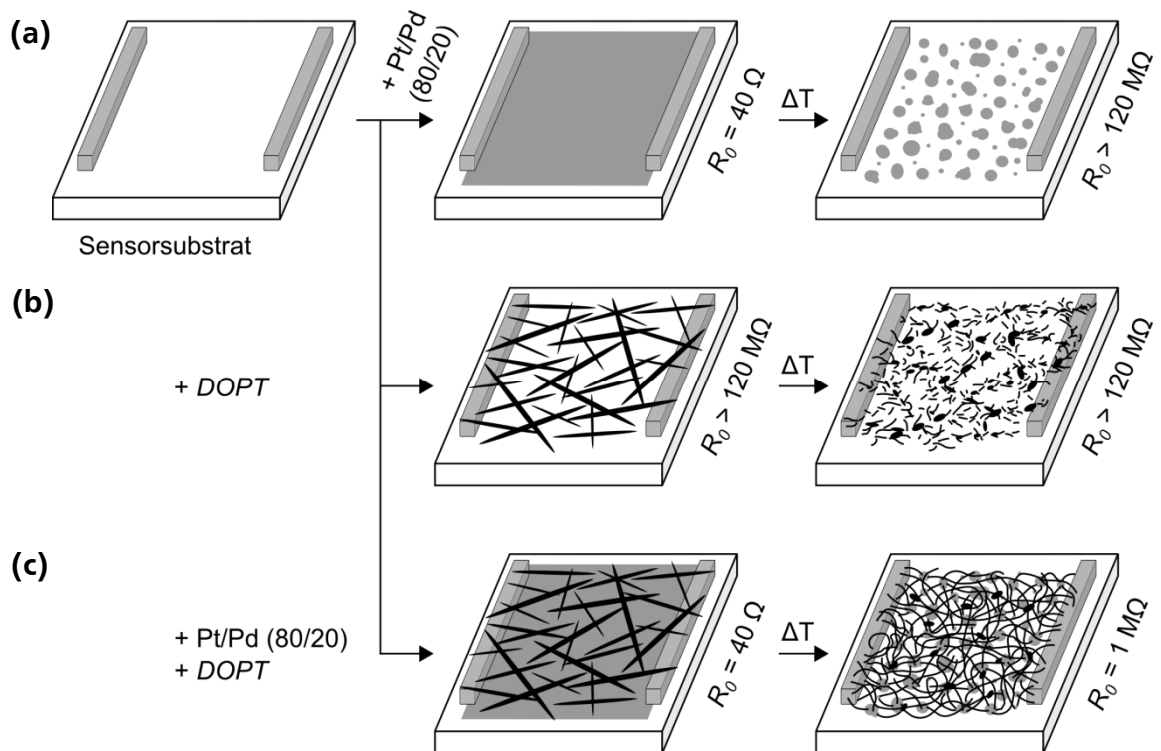


Abbildung IV.27 Schematischer Ablauf der Herstellung von Chemoresistoren aus Kohlenstoffnanofasern über die thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen. (a) Die Beschichtung des Sensorsubstrates mit einer 20 nm dicken Schicht aus Platin/Palladium (im Verhältnis 80/20) mittels Sputtern resultiert in einem messbaren elektrischen Widerstand von $\sim 40 \Omega$. Nach der thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 1000°C in 10 mbar H_2 bilden sich Nanopartikel aus dem zuvor kontinuierlichen Film und ein Widerstand ist nicht mehr messbar (der maximal messbare Widerstand liegt bei $120 M\Omega$). (b) Das mit DOPT beschichtete Sensorsubstrat weist sowohl vor als auch nach der thermischen Behandlung keinen messbaren Widerstand auf. (c) Durch die Kombination einer 20 nm dicken Schicht aus Platin/Palladium und DOPT wird nach der thermischen Zersetzung für 5 h ein kontinuierliches Netzwerk aus Kohlenstoffnanofasern mit einem Widerstand von $\sim 1 M\Omega$ erhalten, das als sensorisch aktives Material eingesetzt werden kann.

Die Charakterisierung der sensorisch aktiven Kohlenstoffnanofasern wird direkt auf dem Sensorsubstrat aus Aluminiumoxid durchgeführt. In Abbildung IV.28 ist der indirekte Nachweis der Synthese durch die Zersetzung der charakteristischen nadelförmigen Kristalle von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen gegeben. Die Aufnahmen im Lichtmikroskop ähneln denen nach einer thermischen Behandlung von DOPT auf Siliciumdioxid/Silicium mit einer Beschichtung aus Platin/Palladium.

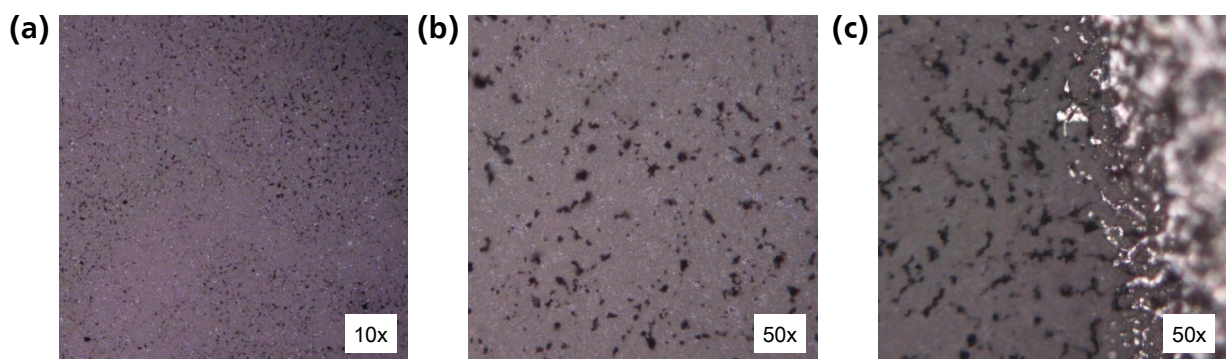


Abbildung IV.28 Analyse der thermischen Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen auf Sensorsubstraten beschichtet mit 20 nm Platin/Palladium (80/20). Die Untersuchung erfolgte im Lichtmikroskop bei (a) zehnfacher und (b)/(c) fünfzigfacher Vergrößerung.

Ergänzend werden die Kohlenstoffnanofasern und Katalysatorpartikel direkt auf dem Chemoresistor im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung IV.29). Im Hintergrund wird dabei auch die raue Oberfläche des Sensorsubstrates aus Aluminiumoxid, in Übereinstimmung zu den Aufnahmen aus Kapitel III, sichtbar.

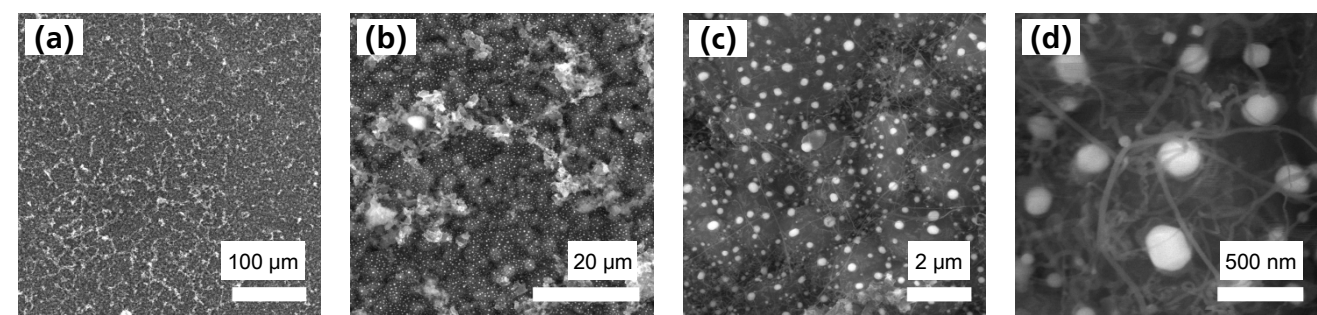


Abbildung IV.29 Analyse von Kohlenstoffnanofasern aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf Sensorsubstraten beschichtet mit 20 nm Platin/Palladium (80/20). Die Untersuchung erfolgte im Rasterelektronenmikroskop direkt auf den Substraten aus Aluminiumoxid.

Bei der direkten Gegenüberstellung der synthetisierten Kohlenstoffnanofasern in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat für die thermische Behandlung wird die Übereinstimmung im Durchmesser der CNFs deutlich (Tabelle IV.8). Die etwas geringere Anzahl an Nanofasern verglichen mit der Synthese auf SiO₂/Si könnte auf die unregelmäßige Oberfläche des Sensorsubstrates zurückzuführen sein, die eine Zersetzung der nadelförmigen Kristalle an den Nanopartikeln aus Platin/Palladium möglicherweise erschwert.

Tabelle IV.8 Vergleich des mittleren Durchmessers von Kohlenstoffnanofasern, welche über die thermische Zersetzung von DOPT an Nanopartikeln aus Platin/Palladium synthetisiert wurden. In Abhängigkeit vom jeweiligen Substrat sind neben dem Mittelwert und der Standardabweichung der jeweils kleinste und größte aller gemessenen Durchmesser angegeben.

Substrat	Dauer der Synthese $t_{\text{Synthese}} / \text{h}$	Durchmesser Kohlenstoffnanofasern / nm		
		Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert
Pt/Pd auf SiO ₂ /Si	5,0	36 +/- 8	22	65
Pt/Pd auf Sensorsubstrat	5,0	32 +/- 13	12	60

In Abbildung IV.30 ist das Ergebnis der qualitativen Analyse der Kohlenstoffnanofasern auf den Chemoresistoren über die Methode der Mikro-Ramanspektroskopie dargestellt. Die Spektren belegen die thermische Zersetzung von 5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen und die Synthese der CNFs analog zu Substraten aus Siliciumdioxid/Silicium beschichtet mit 20 nm Platin/Palladium. Der kontinuierliche Anstieg in der Basislinie, der das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande I_D / I_G zusätzlich beeinflusst, ist auf das Sensorsubstrat aus Aluminiumoxid zurückzuführen. Die unabhängig vom Substrat übereinstimmende Lage der Banden sowie das nahezu identische Intensitätsverhältnis der beiden Banden zueinander belegen jedoch einen vergleichbaren Reaktionsverlauf. Die für den polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoff DOPT charakteristischen Banden können auch auf der Oberfläche des resistiven Gassensors nicht mehr nachgewiesen werden. Die G'-Bande ist analog zu den Analysen auf den anderen Substraten nur schwach ausgeprägt und liegt von ihrer Intensität auf dem Niveau des Hintergrundsignals.

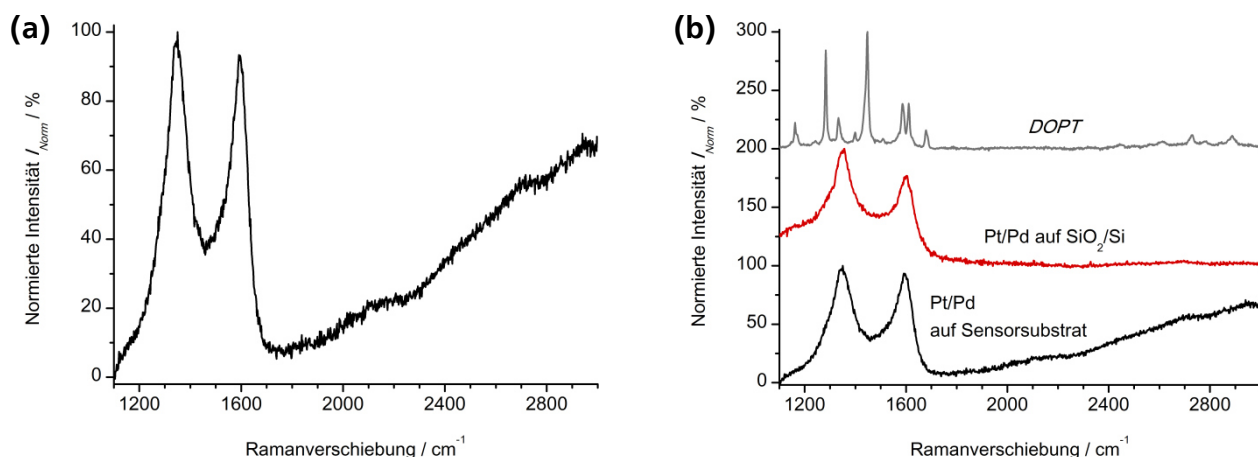


Abbildung IV.30 Analyse von Kohlenstoffnanofasern aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf Sensorsubstraten beschichtet mit 20 nm Pt/Pd. Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. (a) Repräsentatives Ramanspektrum. (b) Vergleich der Ramanspektren von DOPT und CNFs in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat.

In Tabelle IV.9 ist eine Übersicht zur Lage und dem Intensitätsverhältnis der Ramanbanden in Abhängigkeit vom Substrat für die thermische Behandlung gegeben. Das leicht kleinere Intensitätsverhältnis I_D / I_G auf dem Sensorsubstrat ist auf die höhere Intensität der G-Bande zurückzuführen, die wiederum aus dem Anstieg der Basislinie zu höheren Ramanverschiebungen resultiert.

Tabelle IV.9 Ergebnis der Analyse von Kohlenstoffnanofasern aus der thermischen Zersetzung von DOPT auf Sensorsubstraten mit Platin/Palladium (80/20). Die Untersuchung mittels Ramanspektroskopie erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. Vergleichend sind die Daten der Synthese auf SiO_2/Si mit Platin/Palladium angegeben. Die thermische Behandlung wurde auf beiden Substraten bei einer Temperatur von 1000 °C über einen Zeitraum von 5 h durchgeführt.

Substrat	Position / cm^{-1}		Intensitätsverhältnis I_D / I_G
	D-Bande	G-Bande	
Pt/Pd auf SiO_2/Si	1351 +/- 6	1597 +/- 4	1,3 +/- 0,1
Pt/Pd auf Sensorsubstrat	1346 +/- 4	1592 +/- 6	1,0 +/- 0,0

In Abbildung IV.31 sind die dynamische Sensorrückmeldung der präparierten Chemoresistoren für steigende Anteile an Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid bei einer Temperatur von 30 °C sowie die zugehörigen Kalibrierkurven aufgetragen. Die Kohlenstoffnanofasern weisen analog zu Graphen beziehungsweise in Übereinstimmung zur Defektstruktur aus quasi-Graphen in Kapitel III eine p-Typ Charakteristik auf. Bei Exposition mit den Elektronenakzeptoren Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid sinkt der elektrische Widerstand und die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ wird negativ. Die Exposition mit dem Elektronendonator Ammoniak resultiert dagegen in einem leichten Anstieg des Widerstands. Speziell die Rückmeldung für das Analytgas Ammoniak fällt jedoch vergleichsweise gering aus und lässt sich kaum vom Grundwiderstand unterscheiden. Zwar liegt der maximal untersuchte Anteil an NH_3 nur bei 50 ppm (verglichen mit 500 ppm für die Analytgasen NO_2 und SO_2), jedoch ist die Veränderung des elektrischen Widerstands bei Exposition mit dem Elektronendonator in der direkten Gegenüberstellung mit den beiden Elektronenakzeptoren vernachlässigbar gering. In Übereinstimmung mit diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen wird die stärkste Widerstandsänderung für Stickstoffdioxid nachgewiesen. Eine langsame und teilweise unvollständige Regeneration der Kohlenstoffnanofasern bei einer Messtemperatur von 30 °C tritt für alle untersuchten Analytgasen auf.

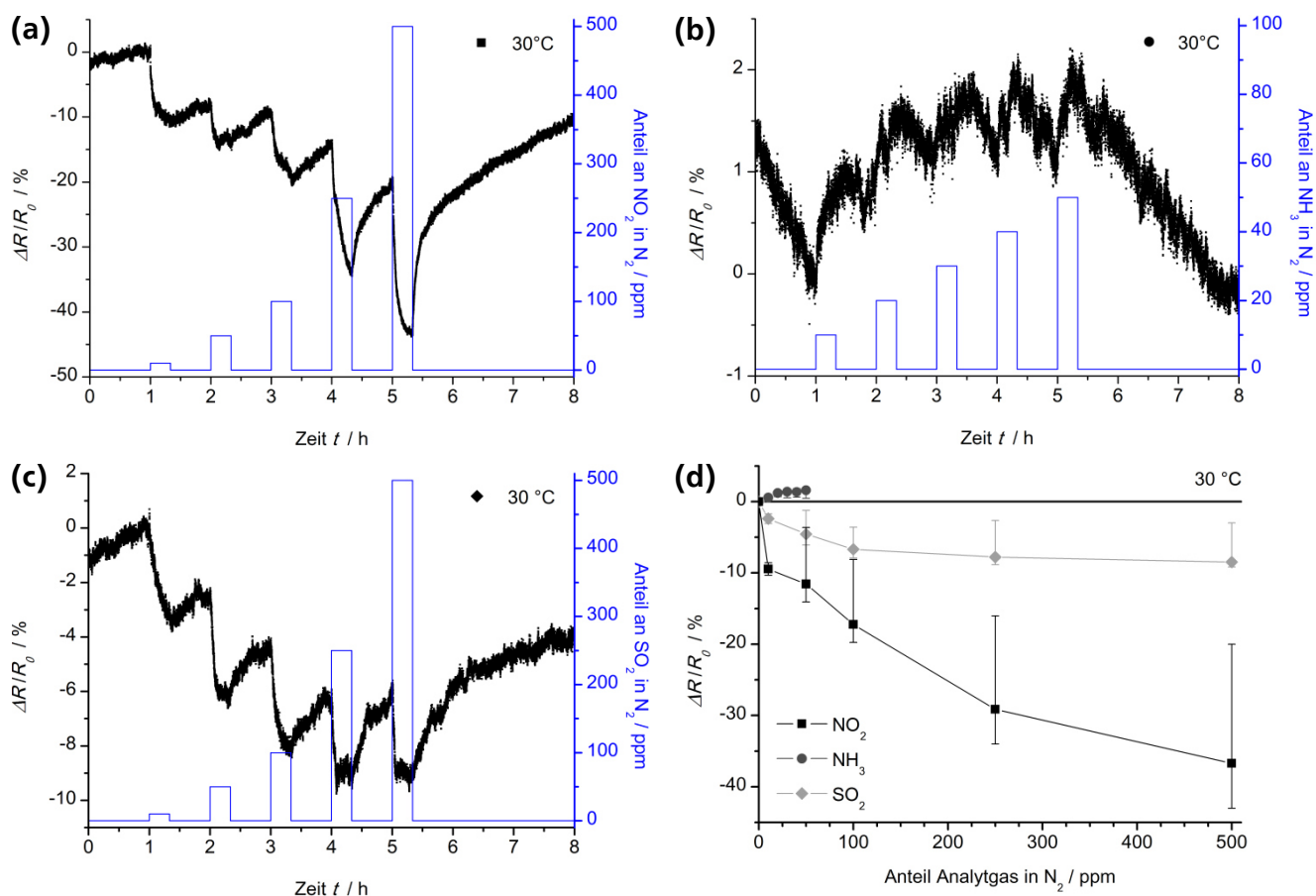


Abbildung IV.31 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des Chemoresistors aus amorphen Kohlenstoffnanofasern in N_2 . Die Temperatur des Chemoresistors beträgt 30 °C und die Expositionszeit liegt bei 20 min je Intervall. Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50, 100, 250 und 500 ppm NO_2 , (b) 10, 20, 30, 40 und 50 ppm NH_3 , (c) 10, 50, 100, 250 und 500 ppm SO_2 . (d) Kalibrierkurven für die Analytgas NO_2 , NH_3 und SO_2 bei einer Expositionszeit von 20 min.

Zur Untersuchung einer verbesserten Regeneration der Kohlenstoffnanofasern wird die Temperatur des Chemoresistors auf 200 °C erhöht. Die Ergebnisse der Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften sind in Abbildung IV.32 mit den Messungen bei einer Temperatur von 30 °C verglichen. Während die dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid durch die Temperaturerhöhung geringer ausfällt, kann bei Exposition mit dem Analytgas Ammoniak eine geringfügig höhere Widerstandsänderung detektiert werden. Trotz dieses Anstiegs liegt die sensorische Rückmeldung bei einer Temperatur von 200 °C noch immer bei einer sehr geringen relativen Widerstandsänderung von $\Delta R/R_0 < 3$ % für Anteile von 10 – 50 ppm Ammoniak. Gleiches gilt auch für die Exposition mit Schwefeldioxid bei einer Temperatur von 200 °C unter vergleichbaren Anteilen. Für das Analytgas Stickstoffdioxid stellt sich wiederum ein konstanter Maximalwert von ~ 10 % für die Widerstandsänderung mit Anteilen bis zu 250 ppm NO_2 ein. Die Exposition mit größeren Anteilen an Stickstoffdioxid resultiert bei einer Temperatur von 200 °C in einer Verschiebung des Grundwiderstands und wird daher in der zugehörigen Kalibrierkurve nicht berücksichtigt. Übergreifend für alle untersuchten Analytgas verbessert sich die Regeneration der Kohlenstoffnanofasern bei einer Messtemperatur von 200 °C. Die Rückführung auf den Grundwiderstand nach beendeter Exposition wird speziell für die Gase Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid deutlich. Bei Ammoniak ist die Regeneration dagegen nur geringfügig verbessert.

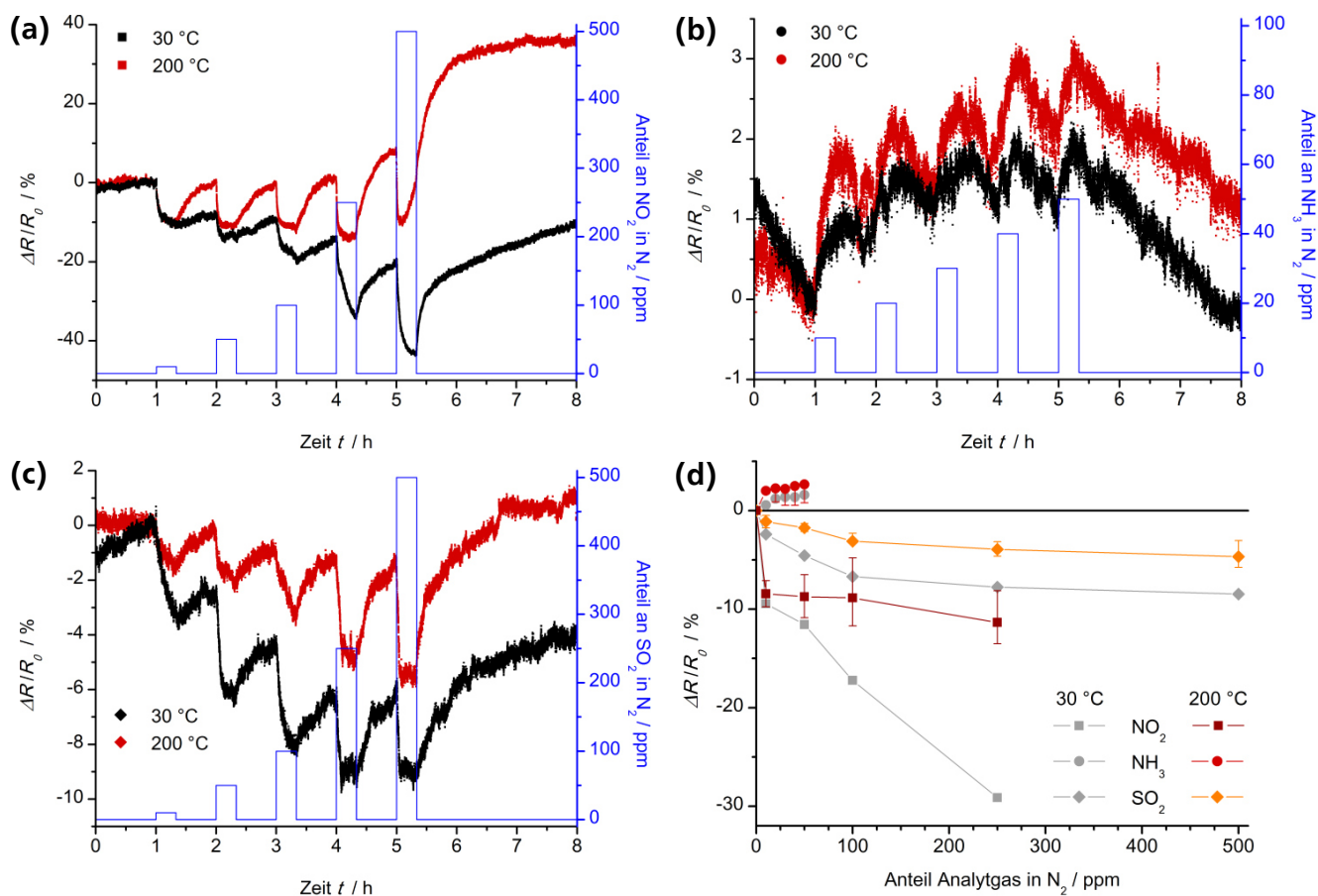


Abbildung IV.32 Dynamische Sensorrückmeldung und Kalibrierkurven des Chemoresistors aus amorphen Kohlenstoffnanofasern (N_2 / 30 – 200 °C / Expositionszeit: 20 min). Dynamische Sensorrückmeldung bei Exposition mit (a) 10, 50, 100, 250 und 500 ppm NO_2 , (b) 10, 20, 30, 40 und 50 ppm NH_3 , (c) 10, 50, 100, 250 und 500 ppm SO_2 . (d) Kalibrierkurven für die Analyt-gase NO_2 , NH_3 und SO_2 bei einer Expositionszeit von 20 min.

Die Berechnung von Ansprech- und Erholzeiten beschränkt sich auf die Exposition mit dem Analytgas Stickstoffdioxid. Die für eine Auswertung verwendeten, normierten Widerstandsverläufe sind in Abbildung IV.33 dargestellt.

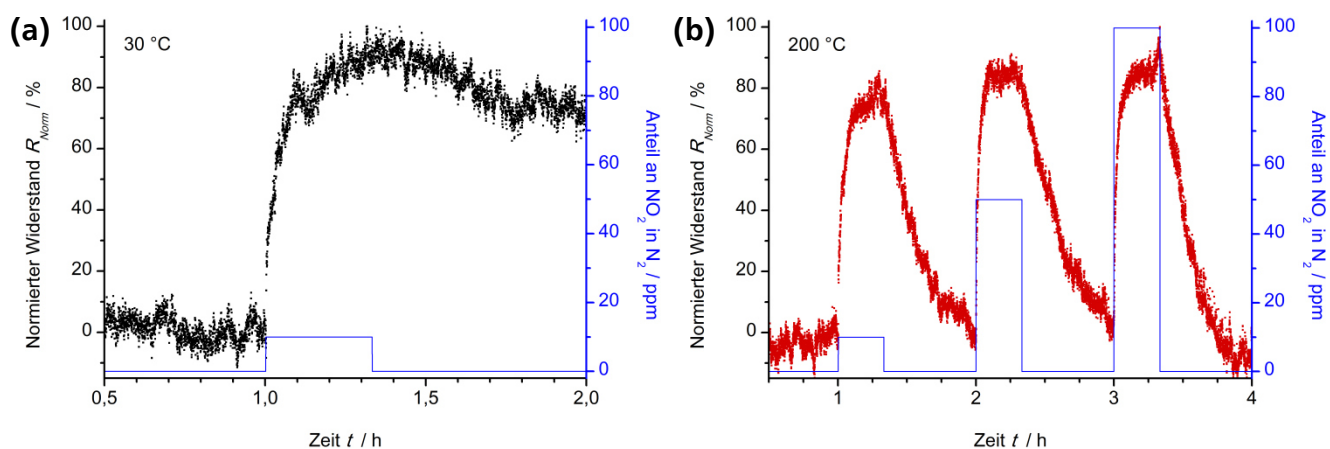


Abbildung IV.33 Normierter Widerstandsverlauf des Chemoresistors aus amorphen Kohlenstoffnanofasern zur Berechnung von Ansprech- und Erholzeiten. Für die Normierung des Widerstands wird der Grundwiderstand R_0 auf 0 % und das Maximum der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ auf 100 % gesetzt. (a) Normierter Widerstandsverlauf für das Intervall mit 10 ppm NO_2 bei einer Temperatur von 30 °C. (b) Normierter Widerstandsverlauf für die Intervalle mit 10, 50 und 100 ppm NO_2 bei 200 °C.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle IV.10 zusammengefasst. Während die Ansprechzeiten im Bereich von 4 – 12 min liegen, sind die Erholzeiten bei einer Messtemperatur von 200 °C weitaus länger und können bis zu 30 min betragen.

Tabelle IV.10 Ansprech- und Erholzeiten des Chemoresistors aus amorphen Kohlenstoffnanofasern bei Exposition mit Stickstoffdioxid. Die Berechnung erfolgte für unterschiedliche Anteile an NO₂ im Temperaturbereich von 30 – 200 °C. Aufgrund der unvollständigen Regeneration bei einer Temperatur von 30 °C konnte hier keine Erholzeit berechnet werden.

Temperatur	30 °C	200 °C		
Anteil an NO ₂ / ppm	10	10	50	100
$t_{90, \text{Anspr}} / \text{min}$	11,5	9,1	4,0	7,6
$t_{90, \text{Erhol}} / \text{min}$	-	23,6	29,2	16,8

Analog zum dritten Kapitel werden die Nachweisgrenzen des Chemoresistors aus Kohlenstoffnanofasern über die Anpassung linearer Isothermen und Langmuir-Isothermen an die Kalibrierkurven berechnet (Tabelle IV.11). Bedingt durch die weitestgehend konstanten Werte für die relative Widerstandsänderung bei einer Temperatur von 200 °C, können eindeutige Nachweisgrenzen nur für eine Messtemperatur von 30 °C bestimmt werden.

Tabelle IV.11 Nachweisgrenzen des Chemoresistors aus amorphen Kohlenstoffnanofasern. Die Expositionszeit mit dem jeweiligen Analytgas liegt bei 20 min und die Messtemperatur bei 30 °C. Neben den mittels Langmuir-Isothermen und linearen Isothermen bestimmten Nachweisgrenzen ist die geringste relative Widerstandsänderung angegeben, die zuverlässig detektiert werden kann.

$(\Delta R/R_0)_{\text{md}} / \%$	$916,9 \cdot 10^{-3}$		
Analytgas	NO ₂	NH ₃	SO ₂
$LOD_{\text{Langmuir}} / \text{ppb}$ 20 min	3333	15245	4390
$LOD_{\text{Linear}} / \text{ppb}$ 20 min	3963	16374	3821

Im direkten Vergleich mit den Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen fällt die sensorische Rückmeldung der Kohlenstoffnanofasern geringer aus. So liegt die relative Widerstandsänderung unabhängig vom Analytgas sowohl bei einer Temperatur von 30 °C als auch bei 200 °C für vergleichbare Anteile unter den Werten für Chemoresistoren aus defektbehaftetem *q*-Graphen. Dies wird umso deutlicher, wenn die viermal längere Expositionsdauer der Sensoren aus amorphen Kohlenstoffnanofasern berücksichtigt wird. Während die Regeneration der CNFs bei einer Temperatur von 30 °C vergleichbar langsam und unvollständig abläuft, ist die Rückführung auf den Grundwiderstand bei 200 °C weitaus effektiver. Ein entscheidender Unterschied zwischen den Nanomaterialien liegt im Rauschen des Grundwiderstands der Sensoren. Während die Chemoresistoren auf Basis von quasi-Graphen ein verschwindend geringes Rauschen aufweisen, variiert der Grundwiderstand in den Sensoren aus amorphen Kohlenstoffnanofasern stärker. Dies spiegelt sich in den schlechteren Nachweisgrenzen wider, die sich für die CNFs fast ausnahmslos im ppm-Bereich befinden. Die Werte für diskontinuierliches, zweilagiges *q*-Graphen liegen dagegen selbst bei weitaus kürzeren Expositionszeiten vorwiegend im niedrigen ppb-Bereich.

In den nächsten Absätzen folgt ein Vergleich der sensorischen Eigenschaften der hergestellten Chemoresistoren mit der Literatur. Generell unterscheiden sich die synthetisierten Netzwerke aus CNFs dabei

durch ihren Aufbau aus amorphem Kohlenstoff von den typischerweise kristallinen Nanofasern. Auch werden in der Literatur häufig funktionalisierte Varianten und andere Parameter für die Analysen eingesetzt, weshalb vergleichbare Daten stark begrenzt sind.

Netzwerke aus Kohlenstoffnanofasern mit Durchmessern im Bereich von 40 nm sowie funktionalisierte Varianten mit Gold- und Palladiumnanopartikeln wurden in Chemoresistoren für die Detektion von Stickstoffdioxid eingesetzt.^[678] Die Exposition mit 5 ppm NO₂ in Luft bei einer Temperatur von 22 °C resultierte in einer relativen Widerstandsänderung von ~12 % nach 30 Minuten,^[678] wobei die Rückmeldung durch das Abscheiden von Palladiumnanopartikeln noch gesteigert werden konnte. Die vorgestellten Chemoresistoren aus amorphen Kohlenstoffnanofasern zeigen bei kürzerer Expositionszeit sowohl mit Anteilen von 10 ppm als auch 50 ppm NO₂ eine Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ von -10 %. Geringere Anteile waren an der verwendeten Anlage nicht zugänglich, könnten demnach aber in vergleichbaren Werten resultieren. Ein alternatives Material aus der Literatur bilden mit Wolframtrioxid funktionalisierte CNFs, deren Durchmesser gezielt zwischen 40 – 130 nm variiert wurde.^[637] Die relative Widerstandsänderung für Anteile von 1 – 50 ppm NO₂ in Luft beträgt bei Raumtemperatur bis zu -10 % und gleicht damit den Ergebnissen der in dieser Arbeit charakterisierten amorphen Nanofasern. Auch wird die unvollständige Regeneration des sensorisch aktiven Materials bei Raumtemperatur nachgewiesen, die jedoch durch die Bestrahlung mit UV-Licht deutlich verbessert werden konnte.^[637] Die Nachweisgrenzen der CNFs mit WO₃ liegen abhängig vom Faserdurchmesser im Bereich von 1 ppm (40 nm Durchmesser) – 10 ppm (130 nm Durchmesser) und gleichen damit den berechneten Werten für die amorphen Nanofasern mit 3 – 4 ppm. Eine im direkten Vergleich noch deutlich bessere sensorische Rückmeldung wurde für Strukturen aus mesoporösen Kohlenstoffnanofasern nachgewiesen, deren extrem vergrößerte Oberfläche in einer verstärkten Adsorption von Gas-molekülen resultiert.^[663] Sensoren aus Kohlenstoffnanoröhren besitzen unter Optimierung aller Parameter sogar Nachweisgrenzen für Stickstoffdioxid im Bereich von *parts per trillion*.^[679]

Der Nachweis von Ammoniak mit Kohlenstoffnanofasern oder funktionalisierten Varianten ist ebenfalls in der Literatur bekannt.^[641,678,680] Chemoresistoren aus Nanofasern mit mittlerem Durchmesser von 40 nm zeigen eine relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ im Bereich von 0,2 – 1,0 % für Anteile von 60 – 120 ppm Ammoniak in Luft.^[678] Neben der vergleichbar geringen sensorischen Rückmeldung wird, in Übereinstimmung zu dem hergestellten Netzwerk aus amorphen CNFs, auch die unvollständige Regeneration des Sensormaterials bei einer Messtemperatur von 22 °C nachgewiesen. Die angegebene Nachweisgrenze von Kohlenstoffnanofasern, die mit Polypyrrol beschichtet wurden, liegt bei Raumtemperatur im Bereich von 10 ppm Ammoniak^[641] und stimmt folglich ebenfalls mit den Werten des vorgestellten Chemoresistors überein. Optimierte Gassensoren auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren erreichen im direkten Vergleich niedrigere Nachweisgrenzen von wenigen *parts per billion*.^[681]

Hinsichtlich einer Detektion von Schwefeldioxid mit Netzwerken aus Kohlenstoffnanofasern liegen keine vergleichbaren Daten in der Literatur vor. Als einziger Anhaltspunkt dienen Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren, wobei hier vorwiegend theoretische Berechnungen zur Adsorption durchgeführt wurden.^[682,683] Die wenigen Daten aus experimentellen Untersuchungen belegen jedoch eine vergleichsweise geringe sensorische Rückmeldung, auch für funktionalisierte CNTs.^[684–687] Die mit dem vorgestellten Netzwerk aus amorphen Nanofasern am ehesten vergleichbaren Strukturen bilden mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, die aus Ethanol auf einem Sensorsubstrat abgeschieden wurden.^[686] Der mittlere Röhrendurchmesser von 20 – 30 nm stimmt dabei nahezu mit den aus DOPT synthetisierten CNFs überein. Die Exposition mit 50 ppm Schwefeldioxid bei Raumtemperatur resultiert in

einer konstanten relativen Widerstandsänderung von $\sim 2,5\%$ (normierter Wert).^[686] Der Wert des in dieser Arbeit charakterisierten Chemoresistors aus amorphen Kohlenstoffnanofasern liegt unter vergleichbaren Parametern bei $\Delta R/R_0 = -4,6\%$. Die einzige Angabe zu einem Detektionslimit ist für einen Feldeffekttransistor aus funktionalisierten, einwandigen Kohlenstoffnanoröhren gegeben und beträgt 500 ppm SO₂ in Luft bei Raumtemperatur.^[685] Die berechneten Nachweisgrenzen des hergestellten Chemoresistors aus amorphen CNFs liegen dagegen an der Grenze von *parts per million* zu *parts per billion*.

Im Vergleich mit eindimensionalen Kohlenstoffnanostrukturen, welche mit Nanopartikeln aus Platin oder Palladium funktionalisiert wurden, fällt die sensorische Rückmeldung der präparierten Kohlenstoffnanofasern deutlich geringer aus.^[402,678,688] Dies deutet darauf hin, dass die zur Synthese verwendeten Katalysatorpartikel aus Platin/Palladium keinen entscheidenden Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften des Chemoresistors haben. Zum einen ist die Anzahl an Nanopartikeln verglichen mit gezielt funktionalisierten eindimensionalen Nanostrukturen relativ gering, da sich diese nur an der Basis der CNFs auf der Oberfläche des Sensorsubstrates befinden. Zum anderen belegen die Ergebnisse der Untersuchung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Ummantelung der Nanopartikel mit einer mindestens mehrere Nanometer dicken Schicht aus Kohlenstoff. Diese kann die Katalysatorpartikel passivieren und so einen Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften haben (Abbildung IV.34).

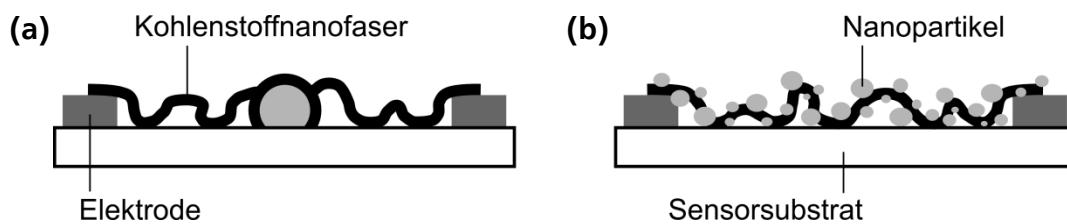


Abbildung IV.34 Gegenüberstellung des schematischen Aufbaus der hergestellten Chemoresistoren aus Kohlenstoffnanofasern (a) und Sensoren aus vergleichbaren eindimensionalen Nanostrukturen, die jedoch erst nachträglich mit Nanopartikeln funktionalisiert wurden (b). Zwar liegen in beiden Fällen Kohlenstoffnanostrukturen und Nanopartikel aus Platin/Palladium auf dem Sensorsubstrat vor, jedoch ist der Einfluss der katalytisch aktiven Metalle auf die sensorischen Eigenschaften grundverschieden.

IV.5 Zusammenfassung

Das vierte Kapitel umfasst die Synthese von Kohlenstoffnanofasern über die thermische Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen auf variierenden Substraten bei einer Temperatur von 1000 °C. Sowohl auf Kupferfolie und inertem Siliciumdioxid/Silicium als auch auf dünnen Schichten eines Gemisches aus Platin und Palladium werden qualitativ vergleichbare Kohlenstoffnanofasern mit einem mittleren Durchmesser von 30 – 40 nm erhalten. Die soliden Fasern weisen Krümmungen auf und zeigen im Transmissionselektronenmikroskop eine durchgängig amorphe Struktur. Die Verwendung dünner Schichten aus Platin/Palladium resultiert, verglichen mit den restlichen Substraten, in einem drastischen Anstieg in der Menge an synthetisierten CNFs. Bei einer Temperatur von 1000 °C bilden sich katalytisch aktive Nanopartikel, welche die Synthese der Faserstruktur begünstigen. Die hergestellten CNFs werden in Chemoresistoren zur Detektion

toxischer Gase eingesetzt. Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften belegt einen Nachweis der Elektronenakzeptoren NO₂ und SO₂ im Bereich von 10 – 500 ppm. Die sensorische Rückmeldung für das Analytgas Ammoniak ist für die untersuchten Anteile von 10 – 50 ppm dagegen verschwindend gering. Die Erhöhung der Messtemperatur von 30 °C auf 200 °C verbesserte die Regeneration des sensorisch aktiven Netzwerks aus Kohlenstoffnanofasern deutlich.

2 Kurzfassung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit umfasst in vier Kapiteln die Themengebiete der Synthese, Verarbeitung, Modifizierung und Applikation von Kohlenstoffnanomaterialien. Der Schwerpunkt von *Kapitel I – III* liegt auf CVD-Graphen sowie darauf basierenden Kompositstrukturen, während das abschließende *Kapitel IV* eindimensionale Nanofasern aus amorphem Kohlenstoff thematisiert. Eine Anwendung der hergestellten Nanostrukturen erfolgt als sensorisch aktives Material in Chemoresistoren zur Detektion toxischer Gase.

Kapitel I beinhaltet die Synthese, den Transfer sowie die Charakterisierung von Graphen und bildet damit die Grundlage für alle folgenden Funktionalisierungen und Anwendungen. Der Fokus liegt neben einer umfassenden Analyse auf der Ausarbeitung eines modifizierten Transferprozesses, der ein Abscheiden der Monolage ohne Nachbehandlung und frei von Kontaminationen ermöglicht. Die Synthese von Graphen erfolgt über die Methode der chemischen Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupferfolie in einer Wasserstoffatmosphäre unter reduziertem Druck. Das hergestellte quasi-Graphen besteht nach der Analyse mittels Ramanspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie aus einer kontinuierlichen Monolage, auf der lokale Bereiche mit zusätzlichen Schichten vorliegen. Der Anteil an Defekten ist relativ gering und beruht neben Kanten auf Rückständen an Sauerstoff während des CVD-Prozesses. Die Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestätigen das Vorliegen funktioneller Gruppen aus Sauerstoff, vorwiegend Hydroxy-, Epoxy- und Carboxylgruppen. Der Transferprozess für CVD-Graphen wird dahingehend modifiziert, dass anstelle der üblichen Polymerbeschichtung ein schützender Polymerrahmen um den Rand der Monolage angebracht wird. Unter Verwendung eines Zweikammersystems während des chemischen Ätzens lässt sich so die Kohlenstoffschicht auf beliebige Substrate transferieren, wobei keine Nachbehandlung zur Entfernung des Polymers notwendig ist.

Kapitel II umfasst die kovalente Funktionalisierung von *q*-Graphen im Radiofrequenzplasma sowie die Erzeugung von Kompositstrukturen mit Nanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren. Als Alternative zur bekannten Funktionalisierung im Sauerstoffplasma wird die Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma untersucht. Unter identischen Parametern wird zwar eine vergleichbare Funktionalisierung mit Hydroxy-, Epoxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen erreicht, jedoch schwankt der Funktionalisierungsgrad deutlich weniger. Die Behandlung im Kohlenstoffdioxidplasma ermöglicht demnach ein kontrolliertes Anbringen funktioneller Gruppen an quasi-Graphen. Eine Steuerung des Funktionalisierungsgrades über die Dauer der Behandlung im Plasma beschränkt sich jedoch an der verwendeten Anlage, unabhängig vom eingesetzten Gas, auf die ersten Sekunden. Die Funktionalisierung mit Nanopartikeln wird zur Reduzierung von Prozessschritten während des Transfers des CVD-Graphens durchgeführt. Neben einer Erweiterung des modifizierten Transferprozesses um einen zusätzlichen Zyklus, welcher das Abscheiden von Nanopartikeln aus wässriger Lösung ermöglicht, werden Eisenoxidnanopartikel gezielt während des chemischen Ätzens der Kupferfolie erzeugt und auf *q*-Graphen abgeschieden. Das Anpassen der Ätzlösung aus Eisen(III)-chlorid in Salzsäure und weiterer Parameter ermöglicht dabei eine Kontrolle über die Anzahl sowie geringfügig über die Größe und Form der Partikel. Die kristallinen Nanopartikel mit Durchmessern von ~ 3 nm sind extrem mobil und agglomerieren bei höheren Temperaturen. Unter Verwendung dieser Eisenoxidnanopartikel als Katalysator wird das Wachstum mehrwandiger, ungeordneter Kohlenstoffnanoröhren auf quasi-Graphen demonstriert. Ein geringer Prozentsatz vertikal angeordneter CNTs kann ebenfalls auf den Substraten nachgewiesen werden.

Kapitel III thematisiert die Herstellung resistiver Gassensoren auf Basis von defektbehaftetem quasi-Graphen sowie darauf aufbauenden, funktionalisierten Varianten. Die Erzeugung der Struktur aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen erfolgt über das Abscheiden zweier kontinuierlicher Monolagen mit dem modifizierten Transferprozess auf ein unebenes Substrat. Die zwei ungeschützten Schichten zerreißen jeweils in separierte Bruchstücke, die in Kombination eine kontinuierliche Verbindung zwischen den Elektroden des Substrates ausbilden. Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften bestätigt den hohen Grad an Defekten durch die, verglichen mit der Literatur, hohe Rückmeldung bei Exposition mit den toxischen Gasen Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid. Der Chemoresistor weist in Übereinstimmung zu Graphen eine *p*-Typ Charakteristik auf. Eine Verbesserung der erwartungsgemäß langsamen und unvollständigen Regeneration des Sensormaterials bei einer Temperatur von 30 °C wird durch die Erhöhung der Messtemperatur auf bis zu 200 °C erreicht. Die Funktionalisierung des Chemoresistors im Kohlenstoffdioxidplasma für die Dauer von nur einer Sekunde steigert dessen Selektivität hinsichtlich einer Detektion des Elektronendonators Ammoniak bereits drastisch. Die lokal reduzierte Elektronendichte im *q*-Graphen, bedingt durch die elektro-negativen funktionellen Gruppen, verringert die Widerstandsänderung bei Exposition mit Elektronenakzeptoren, während die sensorische Rückmeldung für Elektronendonatoren geringfügig ansteigt. Das Abscheiden von Eisenoxidnanopartikeln resultiert dagegen unabhängig vom Analytgas in einer geringeren Widerstandsänderung, da die Nanopartikel potentielle Adsorptionsstellen auf der Defektstruktur besetzen. Das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren an den Partikeln auf dem Sensorsubstrat hat dagegen eine Verbesserung der sensorischen Rückmeldung zur Folge, die unter bestimmten Parametern sogar das unbehandelte diskontinuierliche, zweilagige *q*-Graphen übertrifft.

Das abschließende *Kapitel IV* umfasst die Synthese amorpher Kohlenstoffnanofasern über die thermische Zersetzung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen sowie deren Applikation in Chemoresistoren. Die Zersetzung von *DOPT* erfolgt bei einer Temperatur von 1000 °C und unter reduziertem Druck auf variierenden Substraten in einer Wasserstoffatmosphäre. Qualitativ betrachtet resultiert die thermische Behandlung sowohl auf Kupfer als auch auf Siliciumdioxid/Silicium und auf Platin/Palladium in vergleichbaren Kohlenstoffnanofasern mit Durchmessern im Bereich von 30 – 40 nm. Die quantitativ effizienteste Synthese von *CNFs* erfolgt jedoch eindeutig an Platin/Palladium, das bei Temperaturen von 1000 °C in Form von Nanopartikeln vorliegt. Die Synthese der Nanofasern wird zudem auch für tiefere Temperaturen zwischen 200 – 800 °C untersucht, vergleichbare Strukturen können jedoch nicht nachgewiesen werden. Für die Applikation in resistiven Gassensoren werden die Kohlenstoffnanofasern an Nanopartikeln aus Platin/Palladium direkt auf dem Sensorsubstrat synthetisiert. Hierdurch kann sowohl ein Transferprozess als auch eine nachträgliche Kontaktierung der eindimensionalen Strukturen umgangen werden. Die Chemoresistoren auf Basis der amorphen Kohlenstoffnanofasern weisen eine *p*-Typ Charakteristik vor und ermöglichen die Detektion der Elektronenakzeptoren Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid. Die relative Widerstandsänderung bei Exposition mit 10 – 50 ppm Ammoniak fällt dagegen verschwindend gering aus. Die sensorischen Eigenschaften und berechneten Nachweisgrenzen der *CNFs* sind zwar in der direkten Gegenüberstellung mit den Chemoresistoren aus defektbehaftetem quasi-Graphen schlechter, stimmen aber mit Werten aus der Literatur für Kohlenstoffnanofasern überein.

Die erarbeiteten Prozesse und grundlegenden Konzepte können als Ausgangspunkt für die zukünftige Forschung auf dem Gebiet der Kohlenstoffnanomaterialien dienen. Insbesondere das große Potential der mesoskopischen Strukturen im Bereich der Gassensorik wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese von quasi-Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung

Die Synthese von quasi-Graphen erfolgt mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupferfolie bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 5 mbar in einer Wasserstoffatmosphäre. Kupferfolie (Alfa Aesar / 99,8 % Reinheit / 0,025 mm Schichtdicke) wird mit Isopropanol (Merck) gereinigt, für 1 h im Luftstrom getrocknet und anschließend über einen Träger aus Quarz (25 mm × 45 mm × 1 mm) gespannt. Der Träger mit Kupferfolie wird mittig im Röhrenofen (Horst / drei separate Heizzonen / 300 mm Gesamtlänge / 30 mm Rohrdurchmesser) positioniert, welcher mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Vacuubrand) und Druckregler (Ilmvac VCZ 324) verbunden ist. Vor dem Träger wird eine magnetische Halterung aus Quarz platziert, welche eine Entfernung der Kupferfolie aus dem Röhrenofen unter reduziertem Druck ermöglicht. Die Regulierung der Gase Argon (Air Liquide / 99,996 Vol.-% Reinheit), Wasserstoff (Air Liquide / 99,999 Vol.-% Reinheit) und Methan (Air Liquide / 99,995 Vol.-% Reinheit) erfolgt über Massendurchflussregler (MKS Instruments Mass-Flo Controller / MKS Instruments Multi Gas Controller 647 C). Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

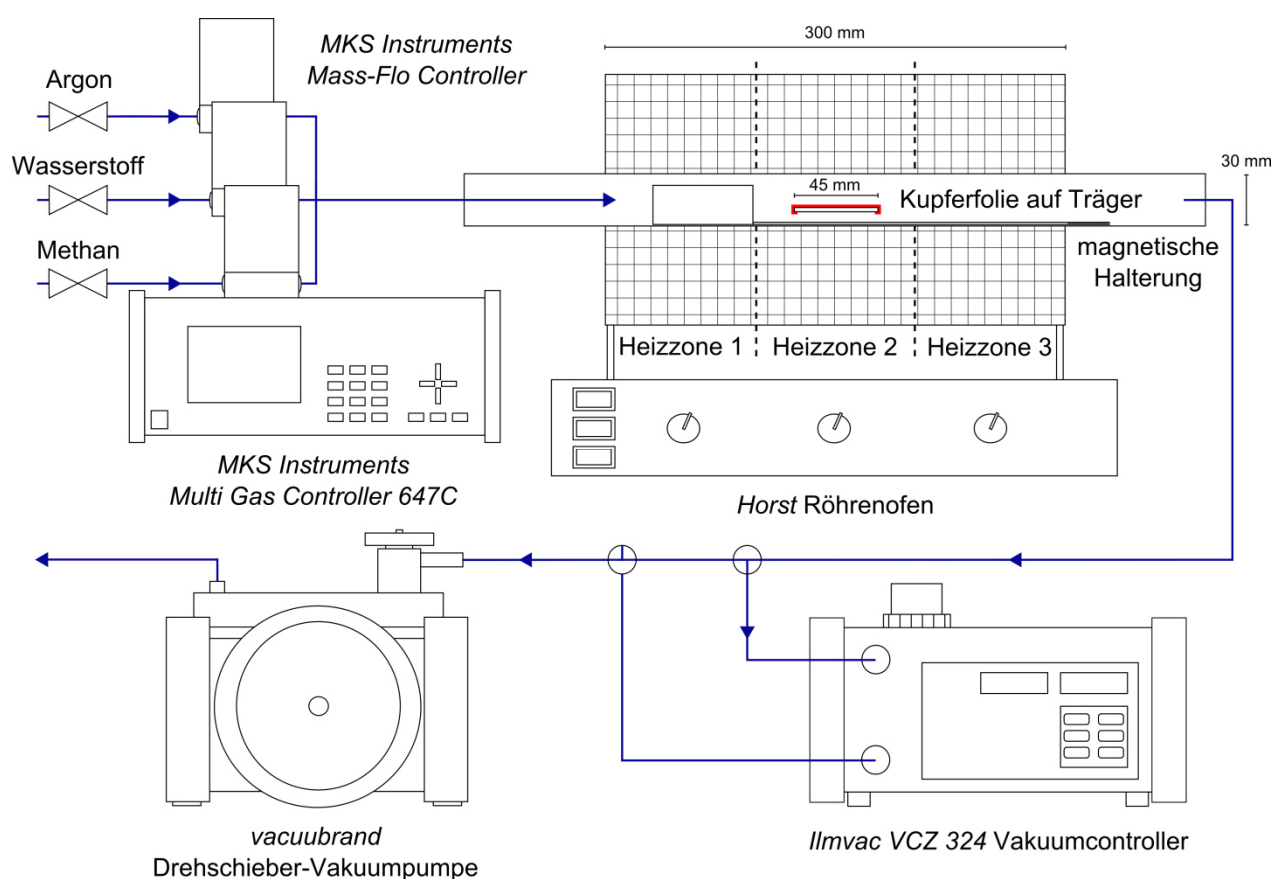


Abbildung 3.1 Anlage zur Synthese von quasi-Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupferfolie. Die Synthese erfolgt bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 5 mbar im Röhrenofen, wobei der zugeführte Gastrom aus Wasserstoff und Methan mit Massendurchflussreglern gesteuert wird. Der Druck wird über eine Drehschieber-Vakuumpumpe mit angeschlossenem Vakuumcontroller reguliert. Die Dreischieberventile ermöglichen eine genaue Einstellung des Drucks von Hand direkt an der Pumpe während der chemischen Gasphasenabscheidung von Methan. Eine magnetische Halterung dient der Entfernung der Kupferfolie aus den Heizzonen des Röhrenofens unter reduziertem Druck.

Nachdem die Apparatur mehrfach mit Argon unter reduziertem Druck gespült wurde, wird der Druck im Quarzrohr des Röhrenofens über den Vakuumcontroller auf 5 ± 1 mbar eingestellt. Unter einem konstanten Gasstrom von 40 mL/min Wasserstoff wird die Kupferfolie in 1 h auf 1000 °C geheizt und für 40 min bei dieser Temperatur gehalten. Für die chemische Gasphasenabscheidung von Methan wird der Druck direkt an der Pumpe von Hand auf genau 5 mbar eingestellt. Die Synthese von quasi-Graphen erfolgt mit einem Gasgemisch aus 40 mL/min Wasserstoff und 1 mL/min Methan für 20 s bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 5 mbar. Anschließend wird der Gasstrom auf 40 mL/min Wasserstoff umgestellt und die Kupferfolie auf dem Träger mit der magnetischen Halterung aus den Heizzonen des Röhrenofens gezogen. Die Druckregulierung während der Abkühlphase erfolgt wieder über den Vakuumcontroller auf 5 ± 1 mbar. Nach 2 h wird das Quarzrohr mit Argon geflutet und die Probe der Apparatur entnommen. Der komplette Verlauf der chemischen Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupferfolie ist in Abbildung 3.2 zusammengefasst.

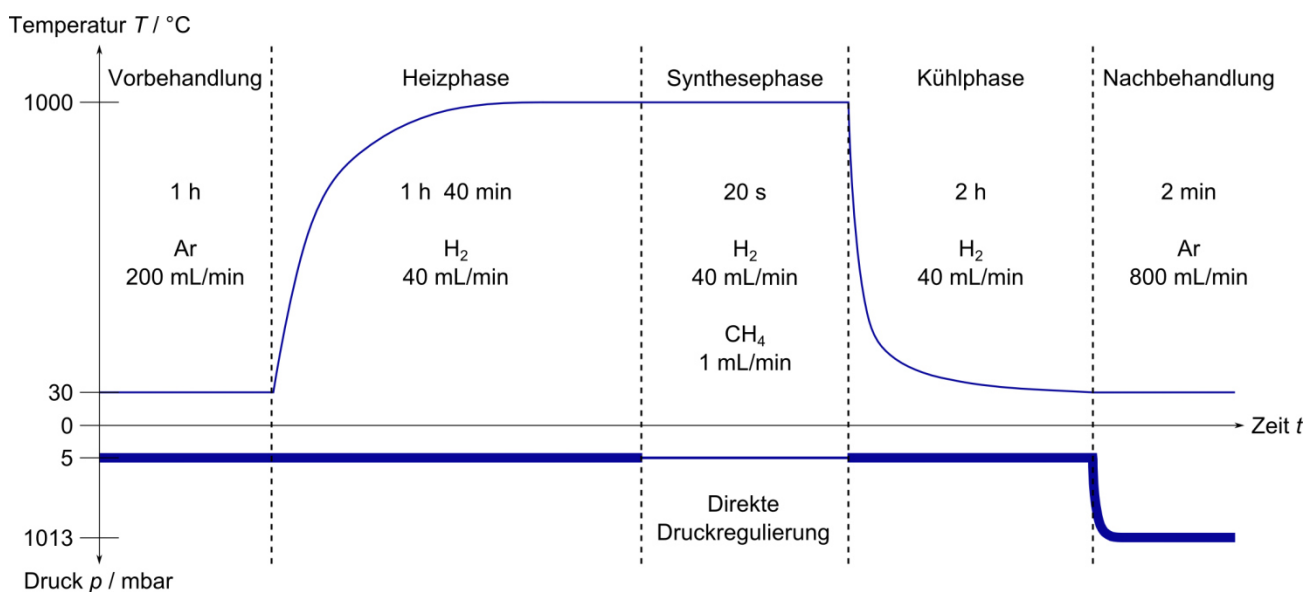


Abbildung 3.2 Verlauf der Synthese von q-Graphen über die chemische Gasphasenabscheidung von Methan auf Kupferfolie. Neben dem zeitabhängigen Temperaturprofil ist der zeitabhängige Verlauf des Drucks dargestellt. Auf die Phase der Vorbehandlung, in welcher die Apparatur mit Argon gespült wird, folgt die Heizphase auf eine Temperatur von 1000 °C bei einem Druck von 5 ± 1 mbar und einem Gasstrom aus 40 mL/min Wasserstoff. Die chemische Gasphasenabscheidung erfolgt bei 1000 °C und 5 mbar mit einem Gemisch aus 40 mL/min Wasserstoff und 1 mL/min Methan, wobei der Druck direkt an der Vakuumpumpe reguliert wird. Nach der Kühlphase in 40 mL/min Wasserstoff bei einem Druck von 5 ± 1 mbar wird die Apparatur mit Argon geflutet und die Probe entnommen.

3.2 Modifizierter Transferprozess für CVD-Graphen

Ausgehend von dem in Abschnitt 3.1 synthetisierten CVD-Graphen auf Kupferfolie gliedert sich der modifizierte Transferprozess in die folgenden Teilschritte.

Vorbehandlung der Kupferfolie

Die Rückseite der Kupferfolie mit CVD-Graphen wird im Sauerstoffplasma behandelt. Hierzu wird die Folie mit der Unterseite nach oben auf eine Petrischale gelegt und die Seitenränder mit einem Klebeband abgedichtet. Die Folienrückseite wird in einer Niederdruckplasmaanlage (Diener Electronics

Plasma System Femto / 300 W Leistung begrenzt auf 200 W) bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von 0,8 mbar in einem Gasstrom aus 12 mL/min Sauerstoff (*Air Liquide* / 99,5 Vol.-% Reinheit) behandelt. Bei maximaler Leistung erfolgt die Behandlung im *rf*-Plasma für eine Dauer von 5 min.

Allgemeiner Ablauf des modifizierten Transferprozesses

Der modifizierte Transferprozess wird in einem Zweikammersystem bestehend aus zwei verklebten Polystyrolpetrischalen (*Carl Roth* / 94 mm und 145 mm Durchmesser) durchgeführt, wobei die innere Schale mit Löchern (~1,6 mm Durchmesser) versehen ist. Das gesamte Zweikammersystem wird mit einer Lösung zum Ätzen der vorbehandelten Kupferfolie gefüllt. Die im Sauerstoffplasma behandelte Kupferfolie mit *q*-Graphen wird aus der Petrischale geschnitten und mit einem Klebefilm (*tesa*) als Schutzrahmen umrandet. Die Folie wird mit der geätzten Unterseite auf die Oberfläche der Lösung in der inneren Kammer gelegt und dort bis zum vollständigen Auflösen des Kupfers gelagert. Die Dauer dieses Ätzprozesses variiert je nach verwendeter Lösung. Anschließend wird die Lösung über die äußere Kammer entfernt und das gesamte Zweikammersystem mit Wasser über die äußere Kammer gefüllt. Dieser Reinigungsschritt wird mit Unterbrechungen mindestens zehnmal wiederholt. Mit einem Substrat wird das CVD-Graphen von der Wasseroberfläche der inneren Kammer aufgenommen. Hierzu wird das Substrat seitlich eingetaucht und das CVD-Graphen mit der Polymerumrandung von unten aufgenommen. Das Substrat wird zuvor (wenn möglich) in der Niederdruckplasmaanlage bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von 0,8 mbar in einem Gasstrom aus 12 mL/min Sauerstoff behandelt. Bei maximaler Leistung erfolgt die Behandlung im *rf*-Plasma für eine Dauer von bis zu 5 min. Nach erfolgtem Transfer wird das Substrat mit CVD-Graphen bei Raumtemperatur getrocknet und die Polymerumrandung entfernt. Eine schematische Darstellung des gesamten Transferprozesses ist in Abbildung I.10 in Kapitel I.4.2 gegeben.

Für das chemische Ätzen der vorbehandelten Kupferfolie mit *q*-Graphen wird eine Lösung aus 1,0 M Ammoniumperoxodisulfat in Wasser verwendet. 228,2 g (1,0 mol) Ammoniumperoxodisulfat (*Sigma-Aldrich* / 98 % Reinheit) werden vorgelegt und mit 1,0 L Wasser versetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Zum vollständigen Auflösen der Kupferfolie (20 mm × 40 mm × 0,025 mm) wird diese für mehr als 72 h auf 190 mL der Lösung gelagert.

Nachbehandlung von transferiertem CVD-Graphen

Das Substrat mit *q*-Graphen wird für mindestens 15 min auf eine Temperatur von bis zu 150 °C geheizt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser (> 0,5 L) gewaschen. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur wird das Substrat für mindestens weitere 15 min auf bis zu 150 °C geheizt.

Zur Charakterisierung des transferierten CVD-Graphens werden die Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Kontaktwinkelmessung angewendet. Die Charakterisierung von *q*-Graphen mittels Mikro-Ramanspektroskopie (*Horiba LabRAM HR8000* / *Lab Spec 5*) erfolgt auf Siliciumsubstraten mit einer 600 nm dicken Siliciumdioxidschicht (*Si-Mat Silicon Materials*). Die Messungen werden bei einer Wellenlänge von 514 nm und bei einer 50x Vergrößerung durchgeführt. Analysen im Transmissionselektronenmikroskop (*FEI Tecnai G2F20 @200 keV equipped with EDAX EDS detector*) erfolgen auf Kupfernetzen mit Beschichtung aus Kohlenstoff (*Electron Microscopy Sciences* / *Lacey carbon film on 300 Mesh copper grid*)

bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV. Hochaufgelöste Abbildungen werden bei einer Beschleunigungsspannung von 80 keV (*FEI Titan3 80-300 microscope with Cs image corrector*) mit den identischen Trägern erhalten. Die Charakterisierung von *q*-Graphen über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*Surface Science Laboratories Inc. / SSX 100 ESCA-Spektrometer*) erfolgt ebenfalls auf Siliciumsubstraten mit einer 600 nm Siliciumdioxidschicht. Für die Anregung wird monochromatische Aluminium K_{α} -Strahlung bei einer Beschleunigungsspannung von 9 kV eingesetzt. Kontaktwinkelmessungen (*Krüss DSA 30*) mit Wasser werden mit einem Tropfenvolumen von 2 μ L auf Objektträgern (*VWR*) durchgeführt. Für die Bestimmung des Kontaktwinkels bei der Tropfenkonturanalyse wird die Polynommethode angewendet.

3.3 Funktionalisierung von quasi-Graphen im Kohlenstoffdioxidplasma

Den Ausgangspunkt für die Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma bildet quasi-Graphen, das über den in *Abschnitt 3.2* beschriebenen Prozess auf Siliciumsubstrate mit einer 600 nm Siliciumdioxidschicht und auf Objektträger transferiert wird. Die Substrate werden vor dem Transfer jedoch nicht im Sauerstoffplasma behandelt. Die Funktionalisierung von *q*-Graphen im *rf*-Plasma erfolgt in einer Niederdruckplasmaanlage (*Diener Electronics Plasma System Femto / 300 W Leistung begrenzt auf 200 W*) bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von 0,2 mbar in einem konstanten Gasstrom aus 2 mL/min Kohlenstoffdioxid (*Air Liquide / 99,9 Vol.-% Reinheit*). Die Leistung wird von 0 % ausgehend bis zur Zündung des *rf*-Plasmas erhöht und liegt im Bereich von $7 \pm 1,5$ %. Die Dauer der Behandlung variiert zwischen 1 s, 5 s, 10 s, 15 s, 20 s, 30 s, 60 s, 120 s und 180 s. Neben der separaten Funktionalisierung einzelner Proben wird quasi-Graphen auf SiO_2/Si und Objektträgern auch gleichzeitig im *rf*-Plasma behandelt. Die alternative Funktionalisierung im Sauerstoffplasma (*Air Liquide / 99,5 Vol.-% Reinheit*) erfolgt unter identischen Parametern.

Zur Charakterisierung des funktionalisierten *q*-Graphens werden die Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie, Kontaktwinkelmessung und Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Übereinstimmung zu *Abschnitt 3.2* angewendet. Ergänzend werden Analysen an einem weiteren Röntgenphotoelektronenspektrometer (*K-Alpha XPS-Spektrometer / Thermo Fisher Scientific*) durchgeführt. Die Anregung mit monochromatischer Aluminium K_{α} -Strahlung erfolgt bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV.

3.4 Funktionalisierung von *q*-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln über chemisches Ätzen

Die Funktionalisierung von *q*-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgt über das chemische Ätzen der Kupferfolie während des in *Abschnitt 3.2* beschriebenen Transferprozesses. Hierzu werden anstelle von Ammoniumperoxodisulfat salzsaure Lösungen aus Eisen(III)-chlorid verwendet, deren Zusammensetzung von der gewünschten Anzahl und Morphologie der Nanopartikel abhängt.

Den Ausgangspunkt für die Funktionalisierung über chemisches Ätzen der vorbehandelten Kupferfolie mit *q*-Graphen bildet eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure. Zur Herstellung werden 162,2 g (1 mol) Eisen(III)-chlorid (*Alfa Aesar / wasserfrei / 98 % Reinheit*) vorgelegt, mit Eis gekühlt und langsam mit 0,7 L Wasser und 0,3 L 37 Gew.-% Salzsäure (*Merck*) versetzt. Die erhaltene Suspension wird bei Raumtemperatur für 2 h gerührt und anschließend filtriert. Zum vollständigen Auflösen der Kupferfolie (20 mm \times 40 mm \times 0,025 mm) wird diese für 3 h auf 190 mL der Lösung gelagert. Zusätzlich werden folgende Parameter des Ätzprozesses in *Kapitel II.4.2* untersucht: Dauer

des Ätzens, Konzentration an Eisen(III)-chlorid, Anteil an Salzsäure sowie das relative Verhältnis von Kupfer zu Eisen(III)-chlorid. Eine Übersicht zu den variierten Parametern ist in Tabelle 3.1 gegeben. Das zehnfache relative Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid wird durch das Ätzen von neun Kupferfolien mit identischen Maßen in der Lösung erreicht, in welcher anschließend die mit *q*-Graphen beschichtete Kupferfolie geätzt wird.

Tabelle 3.1 Analytierte Parameter zur kontrollierten Funktionalisierung von *q*-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln über chemisches Ätzen. Neben der Konzentrationen an Eisen(III)-chlorid, dem Anteil an Salzsäure und dem Verhältnis an Kupfer zu Eisen(III)-chlorid wird die Dauer des Ätzens variiert.

Konzentration FeCl_3 / mol/L	Anteil an HCl / Gew.-%	Relatives Verhältnis Cu / FeCl_3	Dauer des Ätzens / h
1 / 0,5 / 0,25	10	1	3
1	10 / 20 / 30 / 37	1	3
1	10	1 / 10	3
1	10	1	0,25 / 0,5 / 1 / 3 / 24

Die Eisenoxidnanopartikel an quasi-Graphen werden mittels Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Feinbereichsbeugung analysiert. Zusätzlich werden die Methoden der Ramanspektroskopie und Kontaktwinkelmessung eingesetzt. Die Parameter gleichen dabei den in *Abschnitt 3.2* angegebenen Daten, wobei die Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Feinbereichsbeugung direkt im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt werden.

Die thermische Nachbehandlung von *q*-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgt auf beschichteten Kupfernetzen bei einer Temperatur von 450 °C in Wasserstoff über einen Zeitraum von 24 h. Das auf Kupfernetze transferierte *q*-Graphen mit Nanopartikeln wird in einem Röhrenofen (*Horst* / drei separate Heizzonen / 300 mm Gesamtlänge / 30 mm Rohrdurchmesser) platziert und das System mit einem Paraffinöl (*Merck*) gefüllten Blasenähler luftdicht abgeschlossen. Das System wird für 1 h mit 50 mL/min Argon und für 2 h mit 50 mL/min Wasserstoff gespült. Anschließend wird das beschichtete Kupfernetz unter einem konstanten Gasstrom von 10 mL/min Wasserstoff auf 450 °C geheizt und die Temperatur für 24 h gehalten. Während des Abkühlens wird das System erst für 1 h mit 50 mL/min Argon gespült und anschließend mit Argon geflutet. Die Charakterisierung des thermisch nachbehandelten *q*-Graphens mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgt wie zuvor beschrieben im Transmissionselektronenmikroskop.

3.5 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren an quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln

Die Präparation von quasi-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgt auf Siliciumsubstraten mit einer 600 nm Siliciumdioxidschicht, welche zum einen nach *Abschnitt 3.2* im Sauerstoffplasma vorbehandelt werden und zum anderen über thermische Verdampfung (*HHV Auto306 Lab coater*) mit einer 13 nm dicken Schicht aus Aluminium beschichtet werden. Über den in *Abschnitt 3.4* beschriebenen Prozess wird CVD-Graphen mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiert und auf die Substrate transferiert. Zum Ätzen der Kupferfolie wird eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure für eine Dauer von 3 h verwendet. Neben dem normalen Verhältnis von Kupfer zu Eisen(III)-chlorid werden auch Substrate mit zehnfachem relativen Verhältnis präpariert.

Die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren erfolgt mittels wassergestützter chemischer Gasphasenabscheidung von Ethen an Eisenoxidnanopartikeln bei einer Temperatur von 875 °C. Die Synthese wird in einem Röhrenofen (*Horst* / drei separate Heizzonen / 600 mm Gesamtlänge / 78 mm Rohrdurchmesser) durchgeführt, wobei die präparierten Substrate auf einem Träger aus Quarz platziert werden. Die Gase Ethen (*Air Liquide* / 99,9 Vol.-% Reinheit), Wasserstoff und Argon werden über Massendurchflussregler (*MKS Instruments Mass-Flo Controller* / *MKS Instruments Multi Gas Controller 647 C*) gesteuert. Die Zuleitung von Wasser erfolgt über einen Blasenähler mit nachgeschaltetem Hygrometer (*Michell Instruments Easydew Transmitter*), durch welchen separat Argon geleitet wird. Die Apparatur wird unter einem konstanten Gasstrom von 200 mL/min Argon auf 450 °C geheizt und der Träger aus Quarz mit den präparierten Substraten im Gegenstrom mittig im Röhrenofen platziert. In einem Gasstrom aus 800 mL/min Wasserstoff und 1200 mL/min Argon werden die Substrate innerhalb von 30 min auf 875 °C geheizt. Die Synthese mittels wassergestützter chemischer Gasphasenabscheidung erfolgt für 15 min bei einer Temperatur von 875 °C mit einer Gaszusammensetzung aus 200 mL/min Ethen, 800 mL/min Wasserstoff, 1200 mL/min Argon und 250 mL/min Argon, das durch den mit Wasser gefüllten Blasenähler geleitet wird. Der durch den Blasenähler geleitete Gasstrom muss für jede Synthese über den mittels Hygrometer bestimmten Taupunkt so angepasst werden, dass der Wassergehalt bei 400 ppm liegt. Während der Abkühlphase auf eine Temperatur von 600 °C wird ein Gasstrom aus 1200 mL/min Argon zugeführt, welcher anschließend auf 200 mL/min Argon reduziert wird. Die Entnahme der Proben im Gegenstrom erfolgt bei Temperaturen unterhalb von 450 °C. Der komplette Verlauf der wassergestützten chemischen Gasphasenabscheidung von Ethen an mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem quasi-Graphen ist in Abbildung 3.3 zusammengefasst.

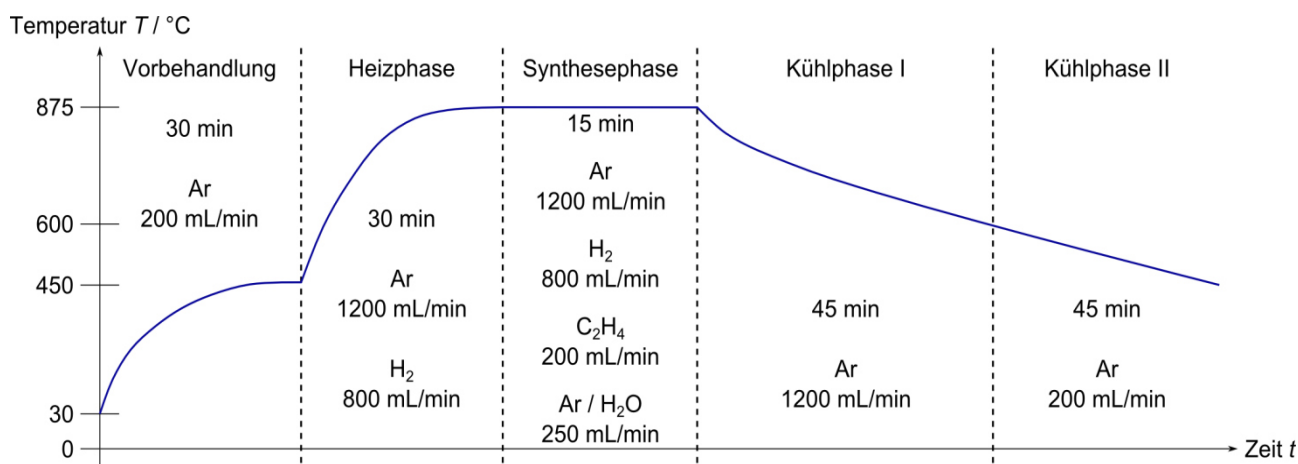


Abbildung 3.3 Verlauf der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels wassergestützter chemischer Gasphasenabscheidung von Ethen an mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisiertem q-Graphen. Nach der Phase der Vorbehandlung, in welcher die Apparatur mit Argon gespült wird, folgt die Heizphase auf eine Temperatur von 875 °C in einem Gasstrom aus 1200 mL/min Argon und 800 mL/min Wasserstoff. Die Synthese erfolgt bei 875 °C in 1200 mL/min Argon, 800 mL/min Wasserstoff, 200 mL/min Ethen und 250 mL/min Argon, welches durch einen mit Wasser gefüllten Blasenähler geleitet wird. Der Wassergehalt, der über ein nachgeschaltetes Hygrometer bestimmt wird, muss für jede Synthese individuell auf 400 ppm angepasst werden. Nach den beiden Kühlphasen unter Argon können die Proben bei Temperaturen unterhalb von 450 °C im Gegenstrom entnommen werden.

Zur Charakterisierung der Kompositstrukturen werden die Methoden der Rasterelektronenmikroskopie und Mikro-Ramanspektroskopie angewendet. Zusätzlich werden die vertikal angeordneten CNTs im Transmissionselektronenmikroskop analysiert. Die Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhren über Rasterelektronenmikroskopie (*FEI/Philips XL30 FEG*) erfolgt auf Siliciumsubstraten mit einer 600 nm

Siliciumdioxidschicht bei einer Beschleunigungsspannung von 30 keV. Die Analyse der vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren mittels Mikro-Ramanspektroskopie erfolgt ebenfalls auf SiO₂/Si. Die Messungen werden bei einer Wellenlänge von 514 nm und bei 50x Vergrößerung durchgeführt. Zur Charakterisierung der vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren im Transmissionselektronenmikroskop werden diese per Ultraschall in Ethanol (*Merck* / 99,9 % Reinheit) dispergiert und mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze durch die entstandene Suspension gezogen. Die Analyse erfolgt bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV analog zur Untersuchung von quasi-Graphen nach *Abschnitt 3.2*.

3.6 Funktionalisierung von quasi-Graphen mit Nanopartikeln aus wässriger Lösung während des modifizierten Transferprozesses

Die Funktionalisierung von *q*-Graphen mit Nanopartikeln aus wässriger Lösung basiert auf einer weitergehenden Modifizierung des in *Abschnitt 3.2* beschriebenen Transferprozesses. Das chemische Ätzen der mit *q*-Graphen beschichteten Kupferfolie erfolgt mit einer wässrigen Lösung aus 1,0 M Ammoniumperoxodisulfat. Im Anschluss an die Reinigungsschritte wird das Wasser über die äußere Kammer entfernt und das gesamte Zweikammersystem mit Nanopartikeln in wässriger Lösung gefüllt. Nach einer Zeitspanne von 24 h werden die Reinigungsschritte mit Wasser wiederholt und das mit Nanopartikeln funktionalisierte *q*-Graphen wie zuvor beschrieben auf ein Substrat transferiert. Eine schematische Darstellung des gesamten Prozesses ist in Abbildung II.29 in *Kapitel II.4.4* gegeben.

Die Funktionalisierung von *q*-Graphen mit Eisenoxid- und Goldnanopartikeln erfolgt über die in *Abschnitt 3.4* und *Abschnitt 3.6* beschriebenen Prozesse. Zum Ätzen der Kupferfolie wird eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure eingesetzt. Die Goldnanopartikel werden in einem separaten Ansatz hergestellt. Hierzu werden 3 mL Goldsäure mit einer Konzentration von 0,017 M (*Arbeitsgruppe Schneider*) mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 190 mL aufgefüllt und unter Rühren auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt. Gleichzeitig werden 0,1 g (0,34 mmol) tri-Natriumcitrat Dihydrat (*Merck* / 99 % Reinheit) in 10 mL Wasser gelöst und zur Lösung aus Goldsäure gegeben. Die entstehende wässrige kolloidale Lösung mit Goldnanopartikeln wird bis zu ihrer Verwendung im Kühlschrank gelagert. Zur Charakterisierung der abgeschiedenen Nanopartikel an *q*-Graphen wird die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie nach *Abschnitt 3.2* eingesetzt.

3.7 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Schichtstrukturen aus CVD-Graphen

3.7.1 Präparation der Chemoresistoren

Die präparierten Chemoresistoren basieren auf einem Sensorsubstrat (*CeramTec*), das mit dem sensorisch aktiven Material beschichtet wird. Das Substrat (4,1 mm × 25,4 mm × 0,6 mm) besteht aus Aluminiumoxid mit Platinelektroden auf der Vorderseite und einem Platinheizelement auf der Rückseite. Die Struktur des Sensorsubstrates ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Herstellung des Chemoresistors aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen und der funktionalisierten Strukturen wird in den folgenden Unterpunkten beschrieben.



Abbildung 3.4 Struktur der Sensorsubstrate aus Aluminiumoxid. (a) Vorderseite mit Platinelektroden in Interdigitalstruktur. (b) Rückseite mit Platinheizelement.

Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen

Das Sensorsubstrat wird über die in *Abschnitt 3.2* beschriebene Methode mit CVD-Graphen beschichtet. Eine wässrige Lösung aus 1,0 M Ammoniumperoxodisulfat wird zum Ätzen der Kupferfolie verwendet. Im Anschluss an die Nachbehandlung wird der Transferschritt wiederholt, wobei auf das bereits mit CVD-Graphen beschichtete Sensorsubstrat transferiert wird. Zwischen den beiden Transferschritten wird der elektrische Widerstand des Sensorsubstrates in der Gassensoranlage überprüft.

Funktionalisierte Chemoresistoren aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen

Für die Funktionalisierung im Kohlenstoffdioxidplasma wird der hergestellte Chemoresistor aus diskontinuierlichem, zweilagigem quasi-Graphen wie in *Abschnitt 3.3* beschrieben im *rf*-Plasma behandelt. Die Dauer der Behandlung liegt bei 1 s unter den angegebenen Parametern. Die Funktionalisierung mit Eisenoxidnanopartikeln erfolgt über den in *Abschnitt 3.4* beschriebenen Prozess. Zum chemischen Ätzen der Kupferfolie während der beiden Transferschritte wird eine Lösung aus 1 M Eisen(III)-chlorid in 10 Gew.-% Salzsäure eingesetzt. Teile der mit Eisenoxidnanopartikeln funktionalisierten Chemoresistoren werden nach *Abschnitt 3.5* zusätzlich mit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisiert.

Zur Charakterisierung der präparierten Chemoresistoren werden die Methoden der Mikro-Ramanspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Lichtmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie angewendet. Die Charakterisierung mittels Mikro-Ramanspektroskopie erfolgt nach *Abschnitt 3.2* direkt auf den Sensorsubstraten aus Aluminiumoxid. Die Analyse im Rasterelektronenmikroskop wird bei einer Beschleunigungsspannung von 30 keV ebenfalls direkt an den Sensorsubstraten durchgeführt. Die Lichtmikroskopie (*Olympus CX40*) wird in zehnfach- und fünfzigfacher Vergrößerung eingesetzt. Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (*Veeco diCP-II / ProScan Data Aquisition*) erfolgen im Kontaktmodus unter Verwendung eines beschichteten Cantilevers aus Silicium mit *AFM*-Spitze (*BudgetSensors / ContAl-G*).

3.7.2 Apparativer Aufbau der Gassensoranlage

Den Mittelpunkt der Gassensoranlage bildet eine gläserne Messzelle (220 mm Gesamtlänge / 45 mm Durchmesser) mit vier Zugängen. Die drei horizontalen Zugänge werden für eine Halterung zum Kontaktieren des Sensorsubstrates sowie für die Zuleitung und Ableitung der Gase verwendet. Die Platinelektroden des Sensorsubstrates, welches über die Halterung mittig in der Messzelle positioniert wird, sind mit einem Datenerfassungs- und Schaltsystem (*Agilent 34972A LXI Data Aquisition / Switch Unit*) verbunden. Der Aufbau der Gassensoranlage zur Analyse von Chemoresistoren ist in *Abbildung 3.5* schematisch dargestellt.

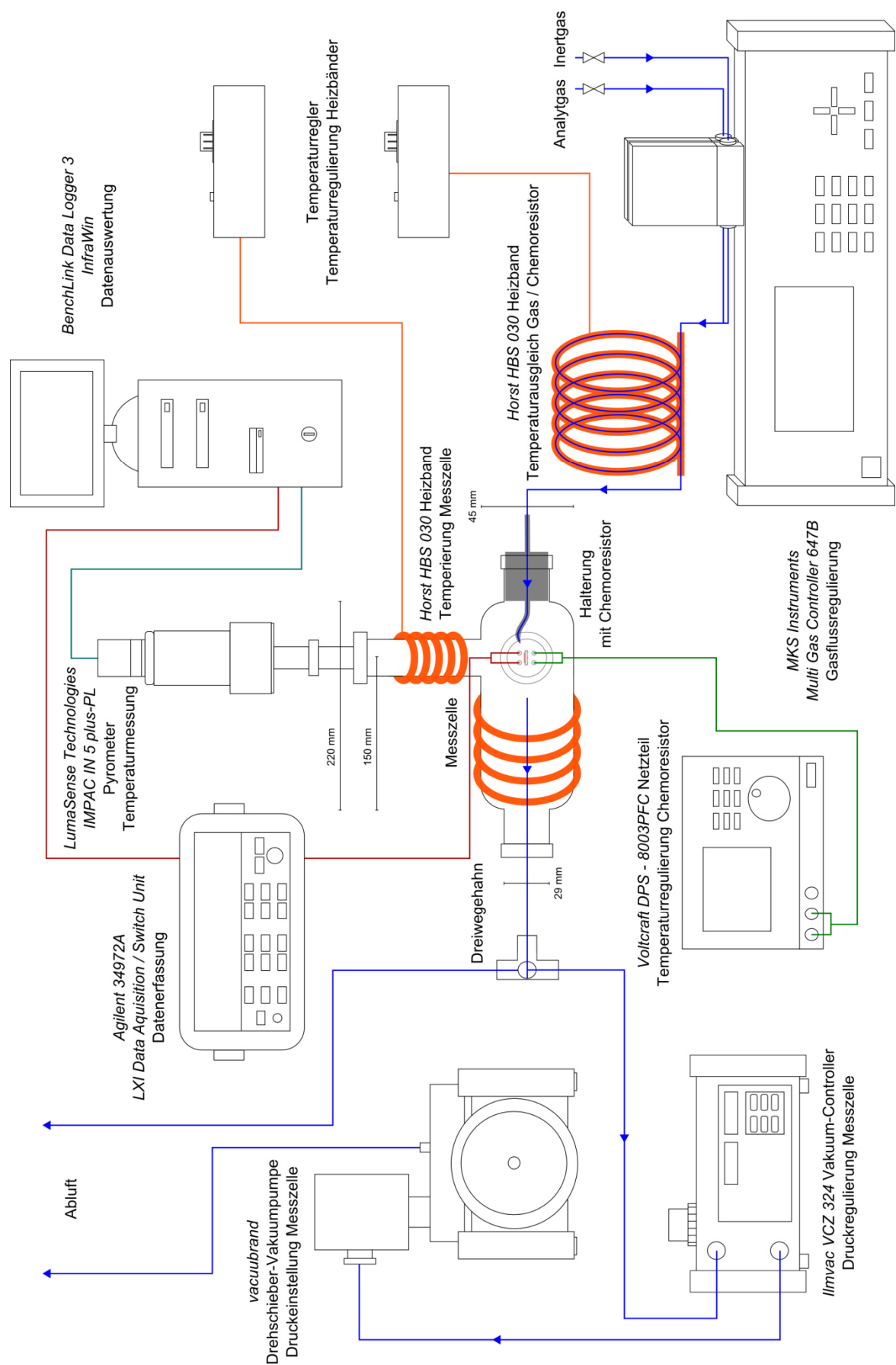


Abbildung 3.5 Schematischer Aufbau der Gassensoranlage zur Analyse von Chemoresistoren.

Der zeitliche Verlauf des elektrischen Widerstands des Chemoresistors wird elektronisch aufgezeichnet (*BenchLink Data Logger 3*). Das Platinheizelement auf der Rückseite des Substrates ist an ein Netzteil (*Voltcraft DPS – 8003PFC*) angeschlossen. Die Temperatur des Chemoresistors wird mit einem Pyrometer (*LumaSense Technologies IMPAC IN 5 plus-PL*) erfasst, welches im vertikalen Zugang der Messzelle platziert ist. Der zeitliche Verlauf der Temperatur des Chemoresistors wird ebenfalls elektronisch aufgezeichnet (*InfraWin*). Der zugeführte Gasstrom wird mit Massendurchflussreglern (*MKS Instruments Mass-Flo Controller / MKS Instruments Multi Gas Controller 647 B*) gesteuert. Die Zuleitung erfolgt über eine Rohrleitung (5 mm Durchmesser), welche in die Messzelle bis unmittelbar vor den Chemoresistor verläuft. Die Ableitung der Gase kann neben der konventionellen Abluft über eine Drehschieber-Vakuumpumpe (*Vacuubrand*) mit Druckregler (*Ilmvac VCZ 324*) verlaufen. Heizbänder (*Horst HBS 030*) an der Messzelle und der Rohrleitung ermöglichen zusätzlich eine Temperierung des Systems.

3.7.3 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften der präparierten Chemoresistoren erfolgt in der Messzelle der Gassensoranlage. Der Chemoresistor wird im Stickstoffgegenstrom mittig in der Messzelle platziert und der Richtlaser des Pyrometers auf dessen Oberfläche ausgerichtet. Als Inertgas wird sowohl zwischen den einzelnen Messungen als auch während der jeweiligen Analysen Stickstoff (*Air Liquide / 99,999 Vol.-% Reinheit*) verwendet. Vor jeder einzelnen Messung durchlaufen alle Chemoresistoren eine identische Vorbehandlung. Im Inertgasstrom aus 200 mL/min Stickstoff und bei einem Druck von ~10 mbar wird der Chemoresistor für 15 min auf eine Temperatur von 110 °C geheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Messzelle mit Stickstoff auf einen Druck von 1013 mbar gebracht und die Ableitung der Gase auf die konventionelle Abluft umgestellt. In einem Gasstrom aus 200 mL/min Stickstoff wird der Chemoresistor für mindestens 15 min auf über 250 °C geheizt und anschließend die Temperatur der jeweiligen Analyse (30 – 200 °C) eingestellt. Nachdem sich der gemessene elektrische Widerstand des Chemoresistors im Inertgasstrom stabilisiert hat (~1,5 h), startet die Messung.

Für die Analyse der sensorischen Eigenschaften wird der zeitliche Verlauf des elektrischen Widerstands des Chemoresistors aufgezeichnet, während alternierend Inertgas und Analytgas in die Messzelle der Gassensoranlage geleitet werden. Als Analytgase werden die folgenden Gasgemische (*Air Liquide*) eingesetzt:

- 0,10 Vol.-% Stickstoffdioxid (98,0 Vol.-% Reinheit) in Stickstoff (99,999 Vol.-% Reinheit)
- 0,01 Vol.-% Ammoniak (99,98 Vol.-% Reinheit) in Stickstoff (99,999 Vol.-% Reinheit)
- 0,10 Vol.-% Schwefeldioxid (99,98 Vol.-% Reinheit) in Stickstoff (99,999 Vol.-% Reinheit).

Die vorgefertigten Gasgemische werden zusätzlich mit dem Inertgas Stickstoff verdünnt, wobei der gesamte Gasfluss während den Messungen bei konstanten 200 mL/min liegt. Neben dem elektrischen Widerstand wird auch der zeitliche Verlauf der Temperatur des Chemoresistors aufgezeichnet. Nach erfolgter Analyse wird der Chemoresistor im Inertgasstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und in der Messzelle unter Stickstoff für mindestens 12 h bis zur nächsten Messung gelagert. In den folgenden Unterpunkten ist die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften in Abhängigkeit von den jeweiligen Parametern der Messungen beschrieben.

Messungen mit variierendem Anteil an Analytgas

Die Messungen mit variierendem Anteil an Analytgas bestehen aus drei beziehungsweise vier Intervallen zu je 5 min mit steigendem Anteil an Analytgas in Stickstoff. Die konkreten Anteile sind dabei vom jeweiligen Analytgas abhängig und liegen im Bereich von 1 – 100 ppm. Zwischen den einzelnen Intervallen wird Inertgas durch die Messzelle geleitet. Der zeitliche Verlauf der Messungen ist für beide Varianten in Abbildung 3.6 dargestellt.

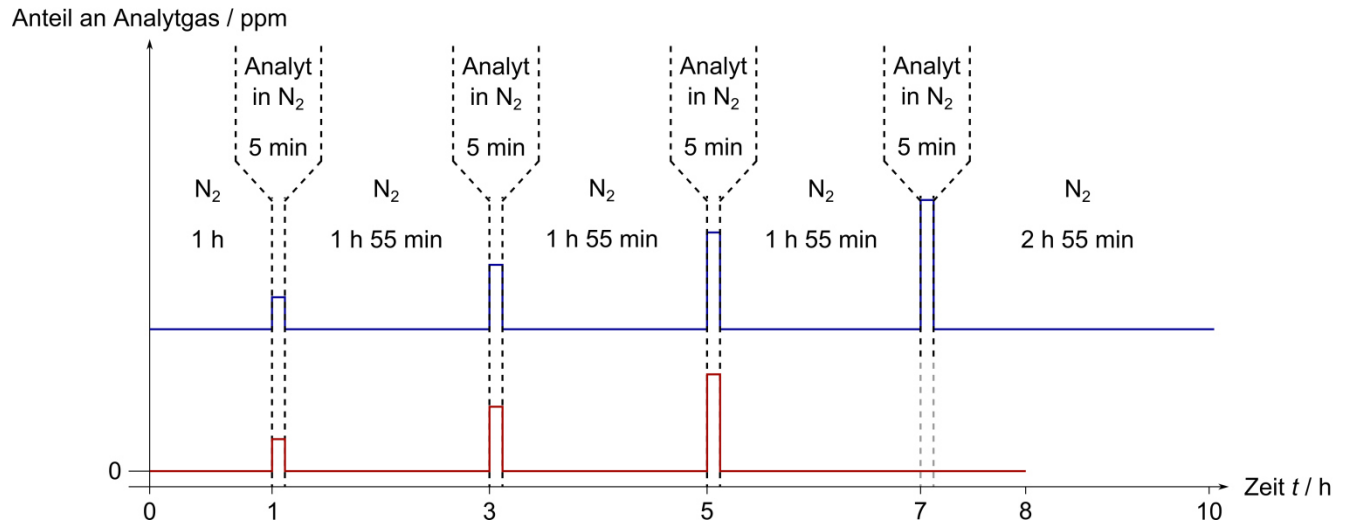


Abbildung 3.6 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften mit variierendem Anteil an Analytgas. Die Messungen bestehen aus drei (rot) beziehungsweise vier Intervallen (blau) zu je 5 min mit steigendem Anteil an Analytgas in Stickstoff. Die Anteile variieren je nach verwendetem Analytgas zwischen 1 – 100 ppm. Zwischen den Intervallen wird Inertgas durch die Messzelle geleitet.

Die jeweiligen Parameter der einzelnen Messungen sind in Tabelle 3.2 in Abhängigkeit vom Typ des Chemosensistors aufgeführt.

Tabelle 3.2 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften mit variierendem Anteil an Analytgas. In Abhängigkeit vom Typ des Chemosensistors sind die jeweiligen Analytgase mit der Anzahl an Intervallen, den zugehörigen Anteilen an Analyt pro Intervall und den Temperaturen der einzelnen Messungen aufgeführt.

Typ des Chemosensistors	Analyt	Anzahl an Intervallen	Anteil an Analyt / ppm Intervall 1 / 2 / 3 / (4)	Temperaturen / °C
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen und Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Eisenoxidnanopartikel	NO ₂	3	10 / 50 / 100	30 / 100 / 150 / 200
	NH ₃	4	1 / 5 / 10 / 50	30 / 100 / 150 / 200
	SO ₂	3	10 / 50 / 100	30 / 200
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Kohlenstoffdioxidplasma und Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Eisenoxidnanopartikel und CNTs	NO ₂	3	10 / 50 / 100	30 / 100 / 150 / 200
	NH ₃	4	1 / 5 / 10 / 50	30 / 200
	SO ₂	3	10 / 50 / 100	30 / 200

Messungen mit konstantem Anteil an Analytgas

Die Messungen mit konstantem Anteil an Analytgas bestehen aus vier Intervallen zu je 5 min mit identischen Anteilen an Analytgas in Stickstoff. Die konkreten Anteile sind vom jeweiligen Analytgas abhängig und liegen im Bereich von 50 – 100 ppm. Zwischen den einzelnen Intervallen wird nur Inertgas durch die Messzelle geleitet. Der zeitliche Verlauf der Messungen ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

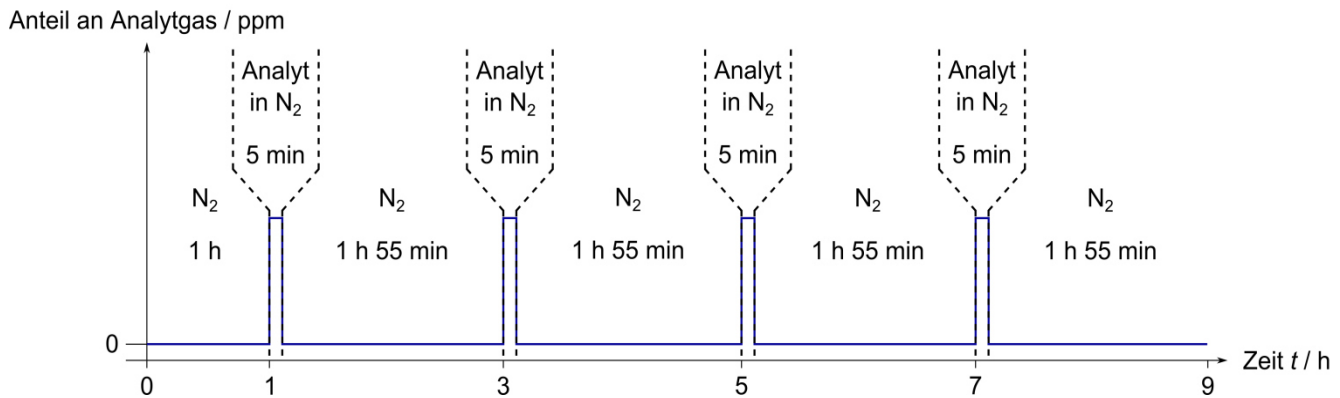


Abbildung 3.7 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften mit konstantem Anteil an Analytgas. Die Messungen bestehen aus vier Intervallen zu je 5 min mit identischen Anteilen an Analytgas in Stickstoff. Der Anteil variiert je nach verwendetem Analytgas zwischen 50 – 100 ppm. Zwischen den Intervallen wird Inertgas durch die Messzelle geleitet.

Zusätzlich werden Messungen mit einem einzelnen Intervall von 1 h im Temperaturbereich von 30 – 200 °C durchgeführt. Der zeitliche Verlauf dieser Analysen ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt.

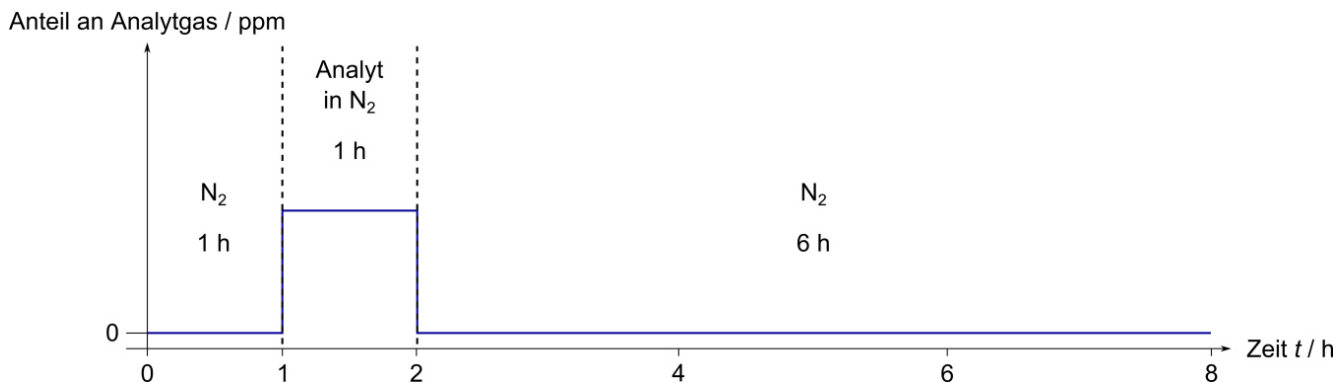


Abbildung 3.8 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften mit konstantem Anteil an Analytgas bei einer Expositionsdauer von 1 h. Die Messungen bestehen aus einem Intervall, wobei der Anteil je nach verwendetem Analytgas zwischen 1 – 100 ppm variiert. Nach dem Intervall wird Inertgas für 6 h durch die Messzelle geleitet.

Die jeweiligen Parameter der einzelnen Messungen sind in Tabelle 3.3 in Abhängigkeit vom Typ des Chemoresistors zusammengefasst.

Tabelle 3.3 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften mit konstantem Anteil an Analytgas. In Abhängigkeit vom Typ des Chemoresistors sind die jeweiligen Analytgase mit den zugehörigen Anteilen, die Anzahl an Intervallen mit Analytgas und die Temperaturen der einzelnen Messungen aufgeführt.

Typ des Chemoresistors	Analyt	Anzahl an Intervallen	Konstanter Anteil an Analyt / ppm	Temperaturen / °C
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen und Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Eisenoxidnanopartikel	NO ₂	4	100	30
		1	100	30 / 100 / 200
	NH ₃	4	50	30
		1	1 / 5 / 10 / 50	30 / 200
	SO ₂	4	100	30
		1	100	30 / 200
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Kohlenstoffdioxidplasma und Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Eisenoxidnanopartikel und CNTs	NO ₂	4	100	30
		1	100	30 / 200
	NH ₃	4	50	30
		1	1 / 5 / 10 / 50	30 / 200
	SO ₂	4	100	30
		1	100	30 / 200

Für diskontinuierliches, zweilagiges *q*-Graphen und den im Kohlenstoffdioxidplasma funktionalisierten Sensor werden zudem vergleichende Messungen bei separater und gleichzeitiger Exposition mit Stickstoffdioxid und Ammoniak durchgeführt. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften bei separater und gleichzeitiger Exposition mit Stickstoffdioxid und Ammoniak. Neben den jeweiligen Analytgasen mit den zugehörigen Anteilen sind die Temperaturen der einzelnen Messungen aufgeführt.

Typ des Chemoresistors	Analyt	Konstanter Anteil an Analyt / ppm	Temperaturen / °C
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen und Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen + Kohlenstoffdioxidplasma	NO ₂	50	30 / 200
	NH ₃	50	30 / 200
	NO ₂ / NH ₃	50 / 50	30 / 200

Messungen unter reduziertem Druck

Die Ableitung der Gase erfolgt bei den Messungen unter reduziertem Druck über die Drehschieber-Vakuumpumpe mit vorgeschaltetem Druckregler. Bei einem konstanten Gasfluss aus 200 mL/min Stickstoff wird der Druck in der Messzelle auf 98 ± 5 mbar am Druckregler eingestellt. Die Messungen bestehen aus einem einzelnen Intervall an Analytgas von 1 h und gleichen dem in Abbildung 3.8 dargestellten Verlauf. Mit einem Anteil von 100 ppm Stickstoffdioxid werden Messungen bei einer Temperatur von 30 °C und 200 °C durchgeführt. Die Parameter sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften unter reduziertem Druck. Als Analytgas wird Stickstoffdioxid im Temperaturbereich zwischen 30 – 200 °C eingesetzt.

Typ des Chemoresistors	Analyt	Konstanter Anteil an Analyt / ppm	Temperatur / °C	Druck / mbar
Diskontinuierliches, zweilagiges quasi-Graphen	NO ₂	100	30 / 200	1013 / 100

3.8 Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffnanofasern

Die Synthese amorpher Kohlenstoffnanofasern erfolgt über die thermische Behandlung des polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffs 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen (*Arbeitsgruppe Schneider*). Als Substrate dienen Kupferfolie (*Alfa Aesar* / 99,8 % Reinheit / 0,025 mm Schichtdicke) und Siliciumsubstrate mit einer 600 nm Siliciumdioxidschicht (*Si-Mat Silicon Materials*). Zusätzlich werden Substrate aus SiO₂/Si eingesetzt, auf die eine 20 nm dicke Schicht aus Platin/Palladium (*Cressington* / Pt/Pd (80/20) Disc / 99,99 % Reinheit / 0,1 mm Schichtdicke) mittels *Sputtern* (*Cressington* / *Sputter Coater 208HR*) aufgetragen wird. Zur Beschichtung der Substrate mit DOPT werden einige Tropfen einer gesättigten Lösung aus 2 mg (5 µmol) 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen in 10 mL Dichlormethan (*Merck* / 99,9 % Reinheit) aufgetragen und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunstet.

Die Synthese der Kohlenstoffnanofasern erfolgt unabhängig vom verwendeten Substrat durch die thermische Behandlung von 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen bei einer Temperatur von 1000 °C und einem Druck von 10 mbar in einer Wasserstoffatmosphäre (Abbildung 3.9). Die verwendete Anlage gleicht dem in *Abschnitt 3.1* beschriebenen Aufbau mit Massendurchflussreglern, Röhrenofen, Druckregler und Drehschieber-Vakuumpumpe.

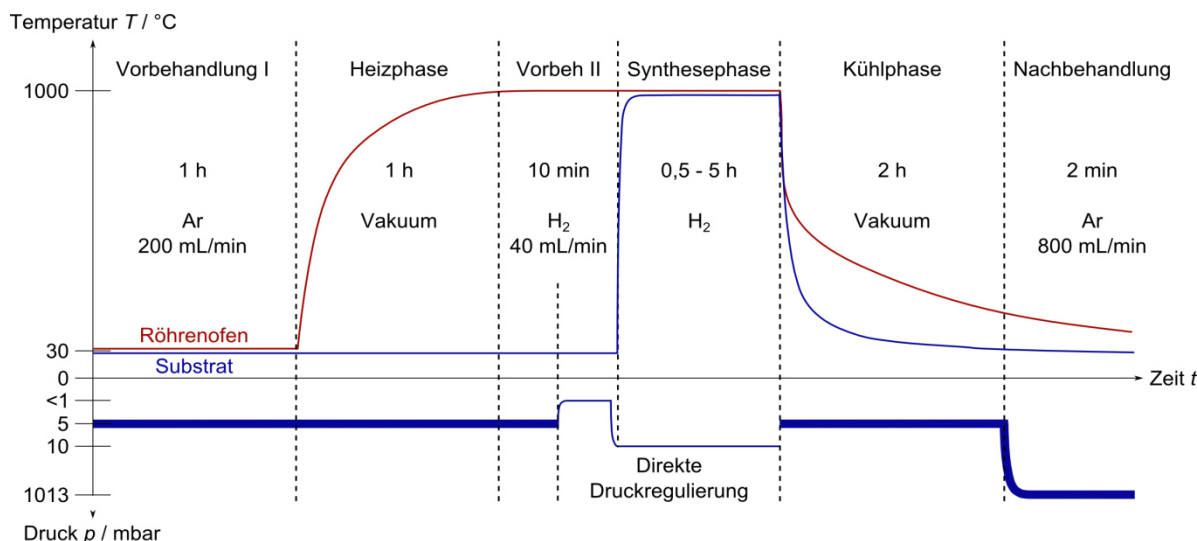


Abbildung 3.9 Verlauf der Synthese von Kohlenstoffnanofasern über die thermische Behandlung von DOPT. Neben dem zeitabhängigen Temperaturprofil für den Röhrenofen (rot) und das mit DOPT beschichtete Substrat (blau) ist der zeitabhängige Verlauf des Drucks dargestellt. Auf die Phase der Vorbehandlung, in welcher die Apparatur mit Argon gespült wird, folgt die Heizphase des Ofens auf eine Temperatur von 1000 °C bei einem Druck von 5 ± 1 mbar. Während der zweiten Vorbehandlung wird ein Gasstrom aus 40 mL/min Wasserstoff eingeleitet, wobei der Druck nach 5 min direkt über die Vakuumpumpe auf ein Minimum reduziert wird. In der Synthesephase wird der Druck mit Wasserstoff auf 10 mbar eingestellt und das mit DOPT beschichtete Substrat im verschlossenen Quarzrohr zügig in die mittlere Heizzone des Röhrenofens eingebracht. Nach der Synthese für 0,5 – 5 h wird das Substrat aus dem Röhrenofen entfernt und in der Kühlphase bei einem Druck von 5 ± 1 mbar in der Apparatur gelagert. Abschließend wird das Quarzrohr mit Argon geflutet und die Probe entnommen.

Die mit DOPT beschichteten Substrate werden in einer magnetische Halterung platziert, welche im Quarzrohr außerhalb der Heizzonen des Röhrenofens positioniert wird. Nachdem die Apparatur mehrfach mit Argon unter reduziertem Druck gespült wurde, wird der Druck im Quarzrohr des Röhrenofens über den Vakuumcontroller auf 5 ± 1 mbar eingestellt. Ohne Gasstrom wird der Röhrenofen anschließend in 1 h auf eine Temperatur von 1000 °C geheizt. Bei 1000 °C und 5 ± 1 mbar wird ein Gasstrom aus 40 mL/min Wasserstoff für 5 min eingeleitet. Unter konstantem Wasserstoffstrom

wird der Druck im Quarzrohr für 5 min direkt über die Vakuumpumpe auf ein Minimum reduziert (unterhalb des Detektionslimits des Druckreglers von 1 mbar) und mit Wasserstoff anschließend auf 10 mbar eingestellt. Das Quarzrohr wird an beiden Enden verschlossen und das mit *DOPT* beschichtete Substrat unter Verwendung der magnetischen Halterung zügig in die mittlere Heizzone des Röhrenofens geschoben. Nach der thermischen Behandlung für eine Dauer von 0,5 – 5 h wird das Substrat in 10 mbar Wasserstoff aus der Heizzone gezogen. Der Druck im Quarzrohr wird über den Druckregler auf 5 ± 1 mbar eingestellt und das Substrat mit Kohlenstoffnanofasern ohne Gasstrom abgekühlt. Das Quarzrohr wird abschließend mit Argon geflutet und die Probe der Apparatur entnommen.

Zur Charakterisierung der synthetisierten Kohlenstoffnanofasern werden die Methoden der Licht-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie angewendet sowie die Mikro-Raman- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie eingesetzt. Die Analyse der thermischen Behandlung von *DOPT* mittels Lichtmikroskopie erfolgt direkt auf den Substraten in zehn- und fünfzigfacher Vergrößerung. Gleiches gilt für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 30 keV. Für die Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV werden die Kohlenstoffnanofasern direkt auf den entsprechenden Halterungen synthetisiert. Zusätzlich werden Teile der Nanofasern in Ethanol mittels Ultraschall dispergiert, auf Kupfernetze mit Beschichtung aus Kohlenstoff abgeschieden und an Luft getrocknet. Die Charakterisierung mittels Mikro-Ramanspektroskopie wird auf den jeweiligen Substraten bei einer Wellenlänge von 514 nm und bei 50x Vergrößerung durchgeführt. Analysen über Röntgenphotoelektronenspektroskopie erfolgen mit monochromatischer Aluminium K_{α} -Strahlung bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV.

3.9 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanofasern

Die Basis der Chemoresistoren bildet das Sensorsubstrat aus Aluminiumoxid mit Platinelektroden, welches in *Abschnitt 3.7.1* beschrieben ist. Nach der Methode aus *Abschnitt 3.8* werden die Sensorsubstrate mit 20 nm Platin/Palladium und 5,6;11,12-Di-*o*-phenylentetracen beschichtet. Die Synthese erfolgt wie zuvor beschrieben direkt auf den Sensorsubstraten, wobei die Syntheszeit 5 h beträgt. Zum Vergleich werden Sensorsubstrate mit jeweils nur *DOPT* oder Platin/Palladium präpariert, welche den Syntheseprozess aus *Abbildung 3.9* unter identischen Parametern durchlaufen. Die Charakterisierung der präparierten Chemoresistoren erfolgt direkt auf den Sensorsubstraten mit den Methoden der Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Mikro-Ramanspektroskopie.

Die Analyse der sensorischen Eigenschaften der präparierten Chemoresistoren gleicht dem beschriebenen Ablauf in *Abschnitt 3.7.3*. Der zeitliche Verlauf des elektrischen Widerstands des Sensors wird aufgezeichnet, während alternierend Inertgas und Analytgas durch die Messzelle strömen. Als Analytgase werden wie zuvor Gasgemische aus Stickstoffdioxid, Ammoniak und Schwefeldioxid in Stickstoff eingesetzt. Der analysierte Temperaturbereich liegt zwischen 30 – 200 °C. Die Messungen mit variierendem Anteil an Analytgas bestehen aus fünf Intervallen zu je 20 min mit steigendem Anteil an Analytgas in Stickstoff. Die konkreten Anteile sind dabei vom jeweiligen Analytgas abhängig und liegen im Bereich von 10 – 500 ppm. Zwischen den einzelnen Intervallen wird Inertgas durch die Messzelle geleitet. Der zeitliche Verlauf der Messungen ist in *Abbildung 3.10* dargestellt.

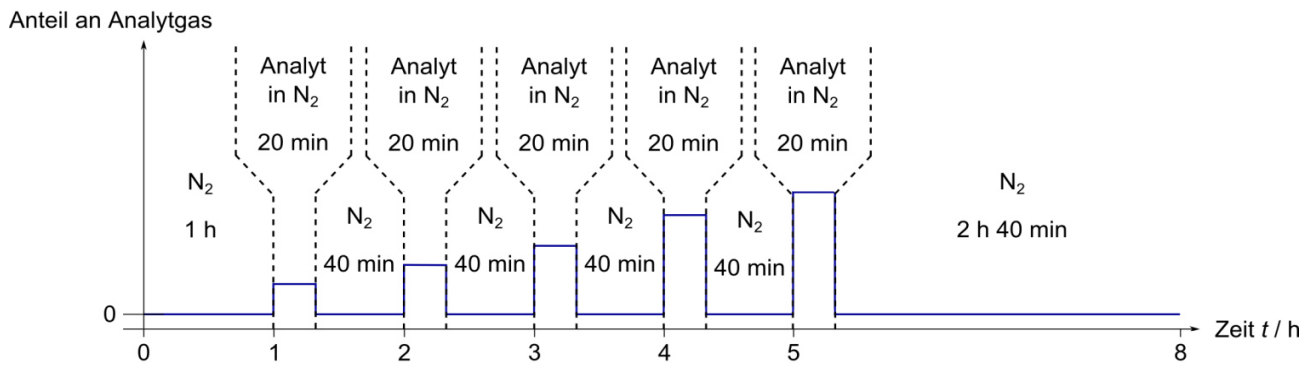


Abbildung 3.10 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Chemoresistoren aus amorphen Kohlenstoffnanofasern. Die Messungen bestehen aus fünf Intervallen zu je 20 min mit steigendem Anteil an Analytgas in Stickstoff. Die Anteile variieren je nach verwendetem Analytgas zwischen 10 – 500 ppm. Zwischen den Intervallen wird Inertgas durch die Messzelle geleitet.

Die jeweiligen Parameter der einzelnen Messungen sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.

Tabelle 3.6 Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften von Chemoresistoren aus amorphen Kohlenstoffnanofasern. Die jeweiligen Analytgase, die Anzahl an Intervallen, die zugehörigen Anteile an Analyt pro Intervall und die Temperaturen der einzelnen Messungen sind aufgeführt.

Typ des Chemoresistors	Analyt	Anzahl an Intervallen	Anteil an Analyt / ppm Intervall 1 / 2 / 3 / 4 / 5	Temperaturen / °C
Amorphe Kohlenstoffnanofasern	NO ₂	5	10 / 50 / 100 / 250 / 500	30 / 200
	NH ₃	5	10 / 20 / 30 / 40 / 50	30 / 200
	SO ₂	5	10 / 50 / 100 / 250 / 500	30 / 200

3.10 Zusammenfassung aller verwendeten Chemikalien, Materialien und Geräte

In der folgenden Auflistung sind alle verwendeten Chemikalien, Materialien und Geräte des experimentellen Teils zusammengefasst.

Chemikalien / Materialien	Hersteller / Vertreiber
Kupferfolie (99,8 % Reinheit / 0,025 mm Schichtdicke)	Alfa Aesar
Isopropanol	Merck
Argon (99,996 Vol.-% Reinheit)	Air Liquide
Wasserstoff (99,999 Vol.-% Reinheit)	Air Liquide
Methan (99,995 Vol.-% Reinheit)	Air Liquide
Sauerstoff (99,5 Vol.-% Reinheit)	Air Liquide
Polystyrolpetrischalen (94 mm / 145 mm Durchmesser)	Carl Roth
Klebefilm	tesa
Ammoniumperoxodisulfat (98 % Reinheit)	Sigma-Aldrich
Salzsäure (37 Gew.-%)	Merck
Silicium, beschichtet mit 600 nm Siliciumdioxid	Si-Mat Silicon Materials

Kupfernetze mit Beschichtung (<i>Lacey carbon on 300 Mesh copper grid</i>)	<i>Electron Microscopy Sciences</i>
Eisen(III)-chlorid (wasserfrei / 98 % Reinheit)	<i>Alfa Aesar</i>
Paraffinöl	<i>Merck</i>
Goldsäure (0,017 M)	<i>Arbeitsgruppe Schneider</i>
Tri-Natriumcitrat Dihydrat (99 % Reinheit)	<i>Merck</i>
Objektträger	<i>VWR</i>
Kohlenstoffdioxid (99,9 Vol.-% Reinheit)	<i>Air Liquide</i>
Ethen (99,9 Vol.-% Reinheit)	<i>Air Liquide</i>
Ethanol (99,9 % Reinheit)	<i>Merck</i>
Sensorsubstrat, Aluminiumoxid mit Platinelektroden und Heizelement	<i>CeramTec</i>
Cantilever aus Silicium mit beschichteter AFM-Spitze (<i>ContAl-G</i>)	<i>BudgetSensors</i>
Stickstoff (99,999 Vol.-% Reinheit)	<i>Air Liquide</i>
0,1 Vol.-% Stickstoffdioxid in Stickstoff (98,0 Vol.-% Reinheit)	<i>Air Liquide</i>
0,01 Vol.-% Ammoniak in Stickstoff (99,98 Vol.-% Reinheit)	<i>Air Liquide</i>
0,1 Vol.-% Schwefeldioxid in Stickstoff (99,98 Vol.-% Reinheit)	<i>Air Liquide</i>
5,6;11,12-Di-o-phenylentetracen	<i>Arbeitsgruppe Schneider</i>
Platin/Palladium (Verhältnis 80/20 / 99,99 % Reinheit / 0,1 mm Schichtdicke)	<i>Cressington</i>
Dichlormethan (99,9 % Reinheit)	<i>Merck</i>
Kupfernetze (<i>300 Mesh copper grid</i>)	<i>Electron Microscopy Sciences</i>
SiO _x -Netze	<i>SPI Supplies</i>

Geräte	Hersteller / Vertreiber
Röhrenofen (300 mm Gesamtlänge / 30 mm Rohrdurchmesser)	<i>Horst</i>
Drehschieber-Vakuumpumpe	<i>Vacuubrand</i>
Druckregler (VCZ 324)	<i>Ilmvac</i>
Massendurchflussregler (<i>Mass-Flo Controller / Multi Gas Controller 647 C</i>)	<i>MKS Instruments</i>
Niederdruckplasmaanlage (<i>Plasma System Femto</i>)	<i>Diener Electronics</i>
Mikro-Ramanspektrometer (<i>LabRAM HR8000 / Lab Spec 5</i>)	<i>Horiba</i>
Transmissionselektronenmikroskop (<i>G2F20 @200 keV equipped with EDAX EDS detector</i>)	<i>FEI Tecnai</i>
Transmissionselektronenmikroskop (<i>Titan3 80-300 microscope with Cs image corrector</i>)	<i>FEI Tecnai</i>
Kontaktwinkelmessung (<i>DSA 30</i>)	<i>Krüss</i>
Röntgenphotoelektronenspektrometer (<i>SSX 100 ESCA-Spektrometer</i>)	<i>Surface Science Laboratories Inc.</i>
Röntgenphotoelektronenspektrometer (<i>K-Alpha XPS-Spektrometer</i>)	<i>Thermo Fisher Scientific</i>
Vakuumbeschichter (<i>Auto306 Lab coater</i>)	<i>HHV</i>
Röhrenofen (600 mm Gesamtlänge / 78 mm Rohrdurchmesser)	<i>Horst</i>

Hygrometer (<i>Easydew Transmitter</i>)	<i>Michell Instruments</i>
Rasterelektronenmikroskop (<i>XL30 FEG</i>)	<i>FEI/Philips</i>
Rasterkraftmikroskop (<i>diCP-II / ProScan Data Aquisition</i>)	<i>Veeco</i>
Datenerfassungs-/Schaltssystem (<i>34972A LXI / BenchLink Data Logger 3</i>)	<i>Agilent</i>
Netzteil (<i>DPS – 8003PFC</i>)	<i>Voltcraft</i>
Pyrometer (<i>IMPAC IN 5 plus-PL / InfraWin</i>)	<i>LumaSense Technologies</i>
Massendurchflussregler (<i>Mass-Flo Controller / Multi Gas Controller 647 B</i>)	<i>MKS Instruments</i>
Heizband (<i>HBS 030</i>)	<i>Horst</i>
Sputteranlage (<i>Sputter Coater 208HR</i>)	<i>Cressington</i>
Lichtmikroskop (<i>CX40</i>)	<i>Olympus</i>

Literaturverzeichnis

- [1] G. Whitesides, *Small* **2005**, *1*, 172–179.
- [2] R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, *3*, 20–30.
- [3] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [4] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, *Materials* **2010**, *3*, 2260–2345.
- [5] Y. Ju-Nam, J. R. Lead, *Sci. Total Environ.* **2008**, *400*, 396–414.
- [6] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- [7] S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Z. Cao, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 59–64.
- [8] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 3233–3250.
- [9] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223–2253.
- [10] R. E. Peierls, *Helv. Phys. Acta* **1934**, *7*, 81–83.
- [11] R. E. Peierls, *Ann. I. H. Poincaré* **1935**, *5*, 177–222.
- [12] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, *11*, 26.
- [13] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, *Reports Prog. Phys.* **1984**, *47*, 399–459.
- [14] J. W. Evans, P. A. Thiel, M. C. Bartelt, *Surf. Sci. Rep.* **2006**, *61*, 1–128.
- [15] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [16] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 10451–10453.
- [17] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, P. L. McEuen, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2007**, *25*, 2558–2561.
- [18] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- [20] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [21] K. S. Novoselov, *Angew. Chemie* **2011**, *123*, 7123–7141.
- [22] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, A. K. Geim, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 676–681.
- [23] M.-Y. Li, C.-H. Chen, Y. Shi, L.-J. Li, *Mater. Today* **2016**, *19*, 322–335.
- [24] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, et al., *Nano Lett.* **2012**, *12*, 161–166.
- [25] J.-H. Park, J. C. Park, S. J. Yun, H. Kim, D. H. Luong, S. M. Kim, S. H. Choi, W. Yang, J. Kong, K. K. Kim, et al., *ACS Nano* **2014**, *8*, 8520–8528.
- [26] K. Ba, W. Jiang, J. Cheng, J. Bao, N. Xuan, Y. Sun, B. Liu, A. Xie, S. Wu, Z. Sun, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 45584.
- [27] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.
- [28] E. S. Kadantsev, P. Hawrylak, *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 909–913.
- [29] A. Kandemir, H. Yapicioglu, A. Kinaci, T. Çagin, C. Sevik, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 55703.
- [30] Y.-H. Chang, W. Zhang, Y. Zhu, Y. Han, J. Pu, J. Chang, W. Hsu, J.-K. Huang, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, et al., *ACS Nano* **2014**, *8*, 8582–8590.
- [31] X. Lu, M. I. B. Utama, J. Lin, X. Gong, J. Zhang, Y. Zhao, S. T. Pantelides, J. Wang, Z. Dong, Z. Liu, et al., *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2419–2425.
- [32] N. Lundt, A. Marynski, E. Cherotchenko, A. Pant, X. Fan, S. Tongay, G. Sek, A. V. Kavokin, S. Höfling, C. Schneider, *2D Mater.* **2016**, *4*, 15006.
- [33] C. Lan, C. Li, Y. Yin, Y. Liu, *Nanoscale* **2015**, *7*, 5974–5980.
- [34] K. M. McCreary, A. T. Hanbicki, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, B. T. Jonker, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19159.

-
- [35] Y. Kobayashi, S. Sasaki, S. Mori, H. Hibino, Z. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Suenaga, Y. Maniwa, Y. Miyata, *ACS Nano* **2015**, 9, 4056–4063.
- [36] M. Pan, H. Yuan, *ECS Trans.* **2016**, 75, 3–7.
- [37] E. Zhang, R. Chen, C. Huang, J. Yu, K. Zhang, W. Wang, S. Liu, J. Ling, X. Wan, H.-Z. Lu, et al., *Nano Lett.* **2017**, 17, 878–885.
- [38] Z. Fei, T. Palomaki, S. Wu, W. Zhao, X. Cai, B. Sun, P. Nguyen, J. Finney, X. Xu, D. H. Cobden, *Nat. Phys.* **2017**, DOI 10.1038/nphys4091.
- [39] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 147–150.
- [40] J. K. Huang, J. Pu, C. L. Hsu, M. H. Chiu, Z. Y. Juang, Y. H. Chang, W. H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, L. J. Li, *ACS Nano* **2014**, 8, 923–930.
- [41] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3788–3792.
- [42] S. Ida, C. Ogata, U. Unal, K. Izawa, T. Inoue, O. Altuntasoglu, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8956–8957.
- [43] A. Molle, J. Goldberger, M. Houssa, Y. Xu, S.-C. Zhang, D. Akinwande, *Nat. Mater.* **2017**, 16, 163–169.
- [44] J. Zhao, H. Liu, Z. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, C. C. Liu, H. Zhong, N. Han, J. Lu, et al., *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 83, 24–151.
- [45] M. J. S. Spencer, T. Morishita, *Silicene: Structure, Properties and Applications*, Springer, **2016**.
- [46] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, D. Akinwande, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10, 227–231.
- [47] S. Saxena, R. P. Chaudhary, S. Shukla, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31073.
- [48] F. Zhu, W. Chen, Y. Xu, C. Gao, D. Guan, C. Liu, D. Qian, S. Zhang, J. Jia, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 1020–1025.
- [49] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 20225.
- [50] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye, *ACS Nano* **2014**, 8, 4033–4041.
- [51] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. Castro Neto, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 16061.
- [52] M. Akhtar, G. Anderson, R. Zhao, A. Alruqi, J. E. Mroczkowska, G. Sumanasekera, J. B. Jasinski, *npj 2D Mater. Appl.* **2017**, 1, 5.
- [53] A. J. Mannix, X.-F. Zhou, B. Kiraly, J. D. Wood, D. Alducin, B. D. Myers, X. Liu, B. L. Fisher, U. Santiago, J. R. Guest, et al., *Science* **2015**, 350, 1513–1516.
- [54] B. Feng, J. Zhang, Q. Zhong, W. Li, S. Li, H. Li, P. Cheng, S. Meng, L. Chen, K. Wu, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 563–568.
- [55] S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, G. C. Nayak, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2016**, 41, 257–317.
- [56] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4744–4822.
- [57] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183–191.
- [58] J. Zhang, M. Terrones, C. R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, Y. S. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, et al., *Carbon N. Y.* **2016**, 98, 708–732.
- [59] E. N. Karaulova, E. I. Bagrii, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, 68, 889–907.
- [60] K. S. Ibrahim, *Carbon Lett.* **2013**, 14, 131–144.
- [61] K. A. Shah, B. A. Tali, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, 41, 67–82.
- [62] E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, *Carbon N. Y.* **2004**, 42, 1153–1158.
- [63] H.-P. Boehm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 9332–9335.
- [64] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Naturforsch. B* **1962**, 17, 150.
- [65] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119–127.
- [66] J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 163–171.
- [67] X. Chen, L. Zhang, S. Chen, *Synth. Met.* **2015**, 210, 95–108.
- [68] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 2329–2339.

- [69] X. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, et al., *ACS Nano* **2011**, 5, 9144–9153.
- [70] J. Kang, D. Shin, S. Bae, B. H. Hong, *Nanoscale* **2012**, 4, 5527–5537.
- [71] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4359–4363.
- [72] J.-H. Park, S. H. Choi, W. U. Chae, B. Stephen, H. K. Park, W. Yang, S. M. Kim, J. S. Lee, K. K. Kim, *Nanotechnology* **2015**, 26, 485701.
- [73] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **2009**, 473, 51–87.
- [74] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401.
- [75] J. Ping, M. S. Fuhrer, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4635–4641.
- [76] S. Rubino, S. Akhtar, K. Leifer, *Microsc. Microanal.* **2016**, 22, 250–256.
- [77] T. Susi, T. Pichler, P. Ayala, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 177–192.
- [78] J. Yoon, P. Thiyagarajan, H. Ahn, J. Jang, *RSC Adv.* **2015**, 5, 62772–62777.
- [79] A. D. McNaught, A. Wilkinson, in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, **1997**.
- [80] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 270–274.
- [81] D. A. C. Brownson, S. A. Varey, F. Hussain, S. J. Haigh, C. E. Banks, *Nanoscale* **2014**, 6, 1607–1621.
- [82] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, Cambridge University Press, **2012**.
- [83] C. O. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, et al., *Science* **2009**, 323, 1705–1708.
- [84] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, 446, 60–63.
- [85] K. Kim, Z. Lee, B. D. Malone, K. T. Chan, B. Alemán, W. Regan, W. Gannett, M. F. Crommie, M. L. Cohen, A. Zettl, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 245433.
- [86] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385–388.
- [87] V. N. Do, T. H. Pham, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 1, 33001.
- [88] M. Yi, Z. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 11700–11715.
- [89] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563–568.
- [90] A. Ciesielski, P. Samorì, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 381–398.
- [91] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**, 6, 864–871.
- [92] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3611–3620.
- [93] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, 4, 3155–3162.
- [94] S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, *Carbon N. Y.* **2009**, 47, 3288–3294.
- [95] H. Lou, D. Zhu, L. Yuan, X. Qiu, X. Lin, D. Yang, Y. Li, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 23221–23230.
- [96] S. Haar, M. El Gemayel, Y. Shin, G. Melinte, M. A. Squillaci, O. Ersen, C. Casiraghi, A. Ciesielski, P. Samorì, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 16684.
- [97] Y. Si, E. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1679–1682.
- [98] S. V. Tkachev, E. Y. Buslaeva, A. V. Naumkin, S. L. Kotova, I. V. Laure, S. P. Gubin, *Inorg. Mater.* **2012**, 48, 796–802.
- [99] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, H. Lee, *Nat. Commun.* **2010**, 1, 73.
- [100] M. Yi, Z. Shen, *RSC Adv.* **2016**, 6, 72525–72536.
- [101] X. Chen, J. F. Dobson, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3703–3705.
- [102] C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R. N. K. Taylor, J. Röhr, W. Peukert, *Carbon N. Y.* **2010**, 48, 3196–3204.
- [103] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5817–5819.
- [104] N.-W. Pu, C.-A. Wang, Y. Sung, Y.-M. Liu, M.-D. Ger, *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1987–1989.
- [105] H. Gao, G. Hu, *RSC Adv.* **2016**, 6, 10132–10143.

- [106] X. Zheng, Q. Xu, J. Li, L. Li, J. Wei, *RSC Adv.* **2012**, 2, 10632–10638.
- [107] J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M.-H. Park, et al., *Science* **2014**, 344, 286–289.
- [108] Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, et al., *Science* **2013**, 342, 720–723.
- [109] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, et al., *Nat. Commun.* **2012**, 3, 699.
- [110] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2816–2819.
- [111] T. Hallam, N. C. Berner, C. Yim, G. S. Duesberg, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, 1, 1400115.
- [112] N. Mishra, J. Boeckl, N. Motta, F. Iacopi, *Phys. status solidi* **2016**, 213, 2277–2289.
- [113] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2010**, 43, 374009.
- [114] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, 458, 877–880.
- [115] J. Lim, U. Narayan Maiti, N.-Y. Kim, R. Narayan, W. Jun Lee, D. Sung Choi, Y. Oh, J. Min Lee, G. Yong Lee, S. Hun Kang, et al., *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10364.
- [116] C. S. Tiwary, B. Javvaji, C. Kumar, D. R. Mahapatra, S. Ozden, P. M. Ajayan, K. Chattopadhyay, *Carbon N. Y.* **2015**, 89, 217–224.
- [117] L. Huang, Q. H. Chang, G. L. Guo, Y. Liu, Y. Q. Xie, T. Wang, B. Ling, H. F. Yang, *Carbon N. Y.* **2012**, 50, 551–556.
- [118] P. Sutter, J. T. Sadowski, E. Sutter, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 245411.
- [119] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, I. Petrov, S. Kodambaka, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3985–3990.
- [120] P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 406–411.
- [121] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Nano Lett.* **2008**, 8, 565–570.
- [122] A. Varykhalov, O. Rader, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 35437.
- [123] E. Miniussi, M. Pozzo, A. Baraldi, E. Vesselli, R. R. Zhan, G. Comelli, T. O. Menteş, M. A. Niño, A. Locatelli, S. Lizzit, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 216101.
- [124] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3324–3334.
- [125] I. V Antonova, *Physics-Uspekhi* **2013**, 56, 1013–1020.
- [126] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, et al., *Science* **2009**, 324, 1312–1314.
- [127] X. Li, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6247–6252.
- [128] A. Kumar, C. Huei, in *Advances in Graphene Science*, InTech, **2013**, pp. 55–75.
- [129] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4268–4272.
- [130] Z. Luo, Y. Lu, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith, A. T. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1441–1447.
- [131] S. Hussain, M. Iqbal, J. Park, M. Ahmad, J. Singh, J. Eom, J. Jung, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 546.
- [132] N. Reckinger, A. Felten, C. N. Santos, B. Hackens, J.-F. Colomer, *Carbon N. Y.* **2013**, 63, 84–91.
- [133] J. A. Rodríguez-Manzo, C. Pham-Huu, F. Banhart, *ACS Nano* **2011**, 5, 1529–1534.
- [134] J. J. Schneider, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1119–1120.
- [135] L. Baraton, Z. B. He, C. S. Lee, C. S. Cojocar, M. Châtelet, J.-L. Maurice, Y. H. Lee, D. Pribat, *Europhys. Lett.* **2011**, 96, 46003.
- [136] Y. Chen, X.-L. Gong, J.-G. Gai, *Adv. Sci.* **2016**, 3, 1500343.
- [137] E. H. Lock, M. Baraket, M. Laskoski, S. P. Mulvaney, W. K. Lee, P. E. Sheehan, D. R. Hines, J. T. Robinson, J. Tosado, M. S. Fuhrer, et al., *Nano Lett.* **2012**, 12, 102–107.
- [138] T. Yoon, W. C. Shin, T. Y. Kim, J. H. Mun, T. S. Kim, B. J. Cho, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1448–1452.
- [139] W.-H. Lin, T.-H. Chen, J.-K. Chang, J.-I. Taur, Y.-Y. Lo, W.-L. Lee, C.-S. Chang, W.-B. Su, C.-I. Wu, *ACS Nano* **2014**, 8, 1784–1791.
- [140] I. Pasternak, A. Krajewska, K. Grodecki, I. Jozwik-Biala, K. Sobczak, W. Strupinski, *AIP Adv.* **2014**, 4, 97133.

-
- [141] J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2011**, 5, 6916–6924.
- [142] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, 9, 30–35.
- [143] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S. H. Sim, Y. Il Song, B. H. Hong, J.-H. Ahn, *Nano Lett.* **2010**, 10, 490–493.
- [144] M. T. Ghoneim, C. E. Smith, M. M. Hussain, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 183115.
- [145] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 122108.
- [146] Y. Han, L. Zhang, X. Zhang, K. Ruan, L. Cui, Y. Wang, L. Liao, Z. Wang, J. Jie, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 201–207.
- [147] J. W. Suk, W. H. Lee, J. Lee, H. Chou, R. D. Piner, Y. Hao, D. Akinwande, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1462–1467.
- [148] H. Park, P. R. Brown, V. Bulović, J. Kong, *Nano Lett.* **2012**, 12, 133–140.
- [149] J. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 206–209.
- [150] Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, P. W. Chiu, *Nano Lett.* **2012**, 12, 414–419.
- [151] Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang, Q. Li, C. Wang, Y. Fang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 767–771.
- [152] J. Lee, Y. Kim, H. J. Shin, C. Lee, D. Lee, S. Lee, C. Y. Moon, S. C. Lee, S. J. Kim, J. H. Ji, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 12588–12593.
- [153] J. Kedzierski, P. L. Hsu, A. Reina, J. Kong, P. Healey, P. Wyatt, C. Keast, *IEEE Electron Device Lett.* **2009**, 30, 745–747.
- [154] G. Zhang, A. G. Güell, P. M. Kirkman, R. A. Lazenby, T. S. Miller, P. R. Unwin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 8008–8016.
- [155] Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, Y. Hao, Y. Wu, S. Chen, Q. Wu, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Nano* **2012**, 7, 1150001.
- [156] D.-Y. Wang, I.-S. Huang, P.-H. Ho, S.-S. Li, Y.-C. Yeh, D.-W. Wang, W.-L. Chen, Y.-Y. Lee, Y.-M. Chang, C.-C. Chen, et al., *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4521–4526.
- [157] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 574–578.
- [158] H.-K. Choi, J.-Y. Kim, H.-Y. Jeong, C.-G. Choi, S. Choi, *Carbon Lett.* **2012**, 13, 44–47.
- [159] N. A. Nayan, N. Ramli, *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2016**, 11, 7815–7822.
- [160] B. Aleman, W. Regan, S. Aloni, V. Altoe, N. Alem, C. Girit, B. Geng, L. Maserati, M. Crommie, F. Wang, et al., *ACS Nano* **2010**, 4, 4762–4768.
- [161] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, K. P. Loh, *ACS Nano* **2011**, 5, 9927–9933.
- [162] C. T. Cherian, F. Giustiniano, I. Martin-Fernandez, H. Andersen, J. Balakrishnan, B. Özyilmaz, *Small* **2015**, 11, 189–194.
- [163] J. Kang, S. Hwang, J. H. Kim, M. H. Kim, J. Ryu, S. J. Seo, B. H. Hong, M. K. Kim, J.-B. Choi, *ACS Nano* **2012**, 6, 5360–5365.
- [164] S. J. Kim, T. Choi, B. Lee, S. Lee, K. Choi, J. B. Park, J. M. Yoo, Y. S. Choi, J. Ryu, P. Kim, et al., *Nano Lett.* **2015**, 15, 3236–3240.
- [165] E. V. Efremov, F. Ariese, C. Gooijer, *Anal. Chim. Acta* **2008**, 606, 119–134.
- [166] I. De Wolf, *Semicond. Sci. Technol.* **1996**, 11, 139–154.
- [167] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* **2005**, 409, 47–99.
- [168] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *J. Raman Spectrosc.* **1996**, 27, 351–371.
- [169] Y. Wang, S. Serrano, J. J. Santiago-Avilés, *Synth. Met.* **2003**, 138, 423–427.
- [170] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 3738–3745.
- [171] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, *Nano Lett.* **2010**, 10, 751–758.
- [172] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 235–246.
- [173] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, C. Casiraghi, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3925–3930.
-

- [174] N. McEvoy, H. Nolan, N. Ashok Kumar, T. Hallam, G. S. Duesberg, *Carbon N. Y.* **2013**, *54*, 283–290.
- [175] D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, J. S. Choi, J. A. Choi, B. H. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *55*, 1299–1303.
- [176] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, J. T. L. Thong, *Small* **2010**, *6*, 195–200.
- [177] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer, **2013**.
- [178] J. Y. Huang, F. Ding, B. I. Yakobson, P. Lu, L. Qi, J. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 10103–10108.
- [179] C. Gong, H. C. Floresca, D. Hinojos, S. McDonnell, X. Qin, Y. Hao, S. Jandhyala, G. Mordì, J. Kim, L. Colombo, et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23000–23008.
- [180] J. C. Meyer, F. Eder, S. Kurasch, V. Skakalova, J. Kotakoski, H. J. Park, S. Roth, A. Chuvilin, S. Eyhusen, G. Benner, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 196102.
- [181] J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch, D. Santos-Cottin, U. Kaiser, A. V. Krashennnikov, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245420.
- [182] M. D. Fischbein, M. Drndić, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113107.
- [183] A. Bachmatiuk, J. Zhao, S. M. Gorantla, I. G. G. Martinez, J. Wiedermann, C. Lee, J. Eckert, M. H. Rummeli, *Small* **2015**, *11*, 515–542.
- [184] U. Kaiser, J. Biskupek, J. C. Meyer, J. Leschner, L. Lechner, H. Rose, M. Stöger-Pollach, A. N. Khlobystov, P. Hartel, H. Müller, et al., *Ultramicroscopy* **2011**, *111*, 1239–1246.
- [185] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582–3586.
- [186] J. H. Warner, M. H. Ruemmeli, A. Bachmatiuk, M. Wilson, B. Buechner, *ACS Nano* **2010**, *4*, 470–476.
- [187] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, A. Turchanin, U. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 153115.
- [188] R. R. Nair, P. Blake, J. R. Blake, R. Zan, S. Anissimova, U. Bangert, A. P. Golovanov, S. V. Morozov, A. K. Geim, K. S. Novoselov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 153102.
- [189] R. S. Pantelic, J. C. Meyer, U. Kaiser, H. Stahlberg, *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 1375–1382.
- [190] Y. Wu, Y. Hao, H. Y. Jeong, Z. Lee, S. Chen, W. Jiang, Q. Wu, R. D. Piner, J. Kang, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6744–6751.
- [191] X. Xu, Z. Zhang, L. Qiu, J. Zhuang, L. Zhang, H. Wang, C. Liao, H. Song, R. Qiao, P. Gao, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 930–935.
- [192] Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell, J. M. Tour, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9110–9117.
- [193] A. W. Robertson, J. H. Warner, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1182–1189.
- [194] C. Cong, K. Li, X. X. Zhang, T. Yu, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1195.
- [195] J. Meyer, A. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 101–109.
- [196] C.-C. Lu, Y.-C. Lin, Z. Liu, C.-H. Yeh, K. Suenaga, P.-W. Chiu, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2587–2594.
- [197] X.-D. Chen, W. Xin, W.-S. Jiang, Z.-B. Liu, Y. Chen, J.-G. Tian, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2563–2570.
- [198] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, **2003**.
- [199] J. Kraus, R. Reichelt, S. Günther, L. Gregoratti, M. Amati, M. Kiskinova, A. Yulaev, I. Vlassioux, A. Kolmakov, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14394–14403.
- [200] N. Han, T. Viet Cuong, M. Han, B. Deul Ryu, S. Chandramohan, J. Bae Park, J. Hye Kang, Y.-J. Park, K. Bok Ko, H. Yun Kim, et al., *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1452.
- [201] A. Felten, B. S. Flavel, L. Britnell, A. Eckmann, P. Louette, J.-J. Pireaux, M. Hirtz, R. Krupke, C. Casiraghi, *Small* **2013**, *9*, 631–639.
- [202] A. Mueller, M. G. Schwab, N. Encinas, D. Vollmer, H. Sachdev, K. Müllen, *Carbon N. Y.* **2015**, *84*, 426–433.
- [203] S. Rella, A. Giuri, C. E. Corcione, M. R. Acocella, S. Colella, G. Guerra, A. Listorti, A. Rizzo, C. Malitesta, *Vacuum* **2015**, *119*, 159–162.

- [204] A. Marmur, *Soft Matter* **2006**, 2, 12–17.
- [205] H. Notsu, W. Kubo, I. Shitanda, T. Tatsuma, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1523–1527.
- [206] M. S. Choi, S. H. Lee, W. J. Yoo, *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 73305.
- [207] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales, *Langmuir* **2009**, 25, 11078–11081.
- [208] A. Kozbial, Z. Li, C. Conaway, R. McGinley, S. Dhingra, V. Vahdat, F. Zhou, B. D’Urso, H. Liu, L. Li, *Langmuir* **2014**, 30, 8598–8606.
- [209] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P. M. Ajayan, N. A. Koratkar, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 217–222.
- [210] R. Raj, S. C. Maroo, E. N. Wang, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1509–1515.
- [211] D. Kim, N. M. Pugno, M. J. Buehler, S. Ryu, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 15526.
- [212] C.-J. Shih, Q. H. Wang, S. Lin, K.-C. Park, Z. Jin, M. S. Strano, D. Blankschtein, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 176101.
- [213] F. Taherian, V. Marcon, N. F. A. van der Vegt, F. Leroy, *Langmuir* **2013**, 29, 1457–1465.
- [214] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, *Carbon N. Y.* **2011**, 49, 4122–4130.
- [215] I. Vlassiuk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos, S. Smirnov, *Carbon N. Y.* **2013**, 54, 58–67.
- [216] D. S. Choi, K. S. Kim, H. Kim, Y. Kim, T. Kim, S. Rhy, C.-M. Yang, D. H. Yoon, W. S. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 19574–19578.
- [217] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3324–3334.
- [218] G. A. López, E. J. Mittemeijer, *Scr. Mater.* **2004**, 51, 1–5.
- [219] M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. I. Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, J. L. Gervasoni, *Graphene Science Handbook : Nanostructure and Atomic Arrangement*, CRC Press, **2016**.
- [220] W. Wei, X. Qu, *Small* **2012**, 8, 2138–2151.
- [221] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, 57, 1061–1105.
- [222] Y. Yang, A. M. Asiri, Z. Tang, D. Du, Y. Lin, *Mater. Today* **2013**, 16, 365–373.
- [223] S. S. Nanda, G. C. Papaefthymiou, D. K. Yi, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2015**, 40, 291–315.
- [224] J. E. Johns, M. C. Hersam, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 77–86.
- [225] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156–6214.
- [226] A. Criado, M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54, 10734–10750.
- [227] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3324–3327.
- [228] J. Li, M. Li, L.-L. Zhou, S.-Y. Lang, H.-Y. Lu, D. Wang, C.-F. Chen, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7448–7451.
- [229] M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, P.-I. Liu, N.-W. Pu, C.-A. Wang, C.-C. M. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 3092–3099.
- [230] S. S. Yoon, W. Lee, J. H. Byun, J. U. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 15, 8996–9001.
- [231] A. Felten, A. Eckmann, J.-J. Pireaux, R. Krupke, C. Casiraghi, *Nanotechnology* **2013**, 24, 355705.
- [232] H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, L. Dong, *Nano-Micro Lett.* **2014**, 6, 116–124.
- [233] P. Du, D. Bléger, F. Charra, V. Bouchiat, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 632–639.
- [234] W. Yang, S. Akhtar, K. Leifer, H. Grennberg, *ISRN Org. Chem.* **2013**, 2013, 1–7.
- [235] I. Khalil, N. Julkapli, W. Yehye, W. Basirun, S. Bhargava, *Materials* **2016**, 9, 406.
- [236] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3222–3233.
- [237] J. Park, M. Yan, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 181–189.
- [238] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, G. Pourtois, F. Clemente, M. H. van der Veen, J. Hofkens, M. M. Heyns, S. De Gendt, B. F. Sels, *Nanotechnology* **2010**, 21, 435203.
- [239] R. Zhao, R. Jayasingha, A. Sherehiy, R. Dharmasena, M. Akhtar, J. B. Jasinski, S.-Y. Wu, V. Henner, G. U. Sumanasekera, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 20150–20155.
- [240] Q. Li, N. Mahmood, J. Zhu, Y. Hou, S. Sun, *Nano Today* **2014**, 9, 668–683.
- [241] A. Mondal, N. R. Jana, *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, 3, 177–192.

- [242] J. L. Vickery, A. J. Patil, S. Mann, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2180–2184.
- [243] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. DeHeer, et al., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4061–4066.
- [244] M. Z. Hossain, M. A. Walsh, M. C. Hersam, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15399–15403.
- [245] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17099–17101.
- [246] C. K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5376–5378.
- [247] L.-H. Liu, G. Zorn, D. G. Castner, R. Solanki, M. M. Lerner, M. Yan., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5041–5046.
- [248] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5470–5477.
- [249] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340–7342.
- [250] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, P.-W. Chiu, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 133110.
- [251] M. Rybin, A. Pereyaslavtsev, T. Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, E. Obratsova, A. Khomich, V. Ralchenko, E. Obratsova, *Carbon N. Y.* **2016**, *96*, 196–202.
- [252] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752–1758.
- [253] M. Cattelan, S. Agnoli, M. Favaro, D. Garoli, F. Romanato, M. Meneghetti, A. Barinov, P. Dudin, G. Granozzi, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1490–1495.
- [254] L. Wang, X. Zhang, F. Yan, H. L. W. Chan, F. Ding, *Carbon N. Y.* **2016**, *98*, 633–637.
- [255] S. B. Bon, L. Valentini, R. Verdejo, J. L. Garcia Fierro, L. Peponi, M. A. Lopez-Manchado, J. M. Kenny, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3433–3438.
- [256] E. Despiau-Pujo, A. Davydova, G. Cunge, D. B. Graves, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2016**, *36*, 213–229.
- [257] C. Shen, G. Huang, Y. Cheng, R. Cao, F. Ding, U. Schwingenschlögl, Y. Mei, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 268.
- [258] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, E. Meyer, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8098.
- [259] S. Agnoli, M. Favaro, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5002–5025.
- [260] H. R. Jiang, T. S. Zhao, L. Shi, P. Tan, L. An, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6612–6618.
- [261] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 781–794.
- [262] X. Chen, Z. Cai, Z. Huang, M. Oyama, Y. Jiang, X. Chen, *Electrochim. Acta* **2013**, *97*, 398–403.
- [263] M.-Q. Xu, J.-F. Wu, G.-C. Zhao, *Sensors* **2013**, *13*, 7492–7504.
- [264] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786.
- [265] W. Zhang, Y. Zeng, C. Xu, H. Tan, W. Liu, J. Zhu, N. Xiao, H. H. Hng, J. Ma, H. E. Hoster, et al., *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8508–8514.
- [266] T. Premkumar, K. E. Geckeler, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 515–529.
- [267] W. Lv, M. Guo, M.-H. Liang, F.-M. Jin, L. Cui, L. Zhi, Q.-H. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6668–6673.
- [268] S. Viswanathan, T. N. Narayanan, K. Aran, K. D. Fink, J. Paredes, P. M. Ajayan, S. Filipek, P. Miszta, H. C. Tekin, F. Inci, et al., *Mater. Today* **2015**, *18*, 513–522.
- [269] S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, G.-W. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3307–3314.
- [270] T. Ye, S. Ye, D. Chen, Q. Chen, B. Qiu, X. Chen, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *86*, 467–471.
- [271] M. Zawari, M. Haghighizadeh, M. Derakhshandeh, Z. Barmaki, N. Farhami, M. Monajjemi, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2015**, *12*, 5472–5478.
- [272] Z. Mou, Y. Wu, J. Sun, P. Yang, Y. Du, C. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13798–13806.
- [273] L. Jia, D.-H. Wang, Y.-X. Huang, A.-W. Xu, H.-Q. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11466–11473.
- [274] S. Vadukumpully, J. Gupta, Y. Zhang, G. Q. Xu, S. Valiyaveetil, *Nanoscale* **2011**, *3*, 303–308.
- [275] Y. Tian, Y. Liu, W. Wang, X. Zhang, W. Peng, *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17*, 193.
- [276] W. Zhang, X. Li, R. Zou, H. Wu, H. Shi, S. Yu, Y. Liu, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11129.
- [277] P. Chabert, N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas*, Cambridge University Press, **2011**.

- [278] G. Franz, *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*, Springer, **2009**.
- [279] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, **2005**.
- [280] P. Ponath, A. B. Posadas, R. C. Hatch, A. A. Demkov, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2013**, *31*, 31201.
- [281] L. Fu, H. Wang, C. G. Morgan, V. Carlino, *Micros. Today* **2014**, *22*, 28–33.
- [282] C.-M. Seah, B. Vigolo, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, *Carbon N. Y.* **2016**, *105*, 496–509.
- [283] B.-J. Lee, S.-C. Cho, G.-H. Jeong, *Curr. Appl. Phys.* **2015**, *15*, 563–568.
- [284] S. D. Sherpa, S. A. Paniagua, G. Levitin, S. R. Marder, M. D. Williams, D. W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2012**, *30*, 03D102.
- [285] D. C. Kim, D.-Y. Jeon, H.-J. Chung, Y. Woo, J. K. Shin, S. Seo, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 375703.
- [286] C. Jia, J. Jiang, L. Gan, X. Guo, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–6.
- [287] T. S. Abhilash, R. De Alba, N. Zhelev, H. G. Craighead, J. M. Parpia, *Nanoscale* **2015**, *7*, 14109–14113.
- [288] B. Eren, D. Hug, L. Marot, R. Pawlak, M. Kisiel, R. Steiner, D. M. Zumbühl, E. Meyer, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 852–859.
- [289] G. Diankov, M. Neumann, D. Goldhaber-Gordon, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1324–1332.
- [290] M. Chen, H. Zhou, C. Qiu, H. Yang, F. Yu, L. Sun, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 115706.
- [291] K.-I. Ho, J.-H. Liao, C.-H. Huang, C.-L. Hsu, W. Zhang, A.-Y. Lu, L.-J. Li, C.-S. Lai, C.-Y. Su, *Small* **2014**, *10*, 989–997.
- [292] K.-I. Ho, C.-H. Huang, J.-H. Liao, W. Zhang, L.-J. Li, C.-S. Lai, C.-Y. Su, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5893.
- [293] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, Y. Lin, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1790–1798.
- [294] H. M. Jeong, J. W. Lee, W. H. Shin, Y. J. Choi, H. J. Shin, J. K. Kang, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2472–2477.
- [295] Z.-B. Liu, Y.-F. Xu, X.-Y. Zhang, X.-L. Zhang, Y.-S. Chen, J.-G. Tian, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9681–9686.
- [296] J. Chen, T. Shi, T. Cai, T. Xu, L. Sun, X. Wu, D. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 103107.
- [297] W. S. Lim, Y. Y. Kim, H. Kim, S. Jang, N. Kwon, B. J. Park, J.-H. Ahn, I. Chung, B. H. Hong, G. Y. Yeom, *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 429–435.
- [298] M. Cardinali, L. Valentini, P. Fabbri, J. M. Kenny, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *508*, 285–288.
- [299] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, *27*, 83002.
- [300] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, C. Casiraghi, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 35426.
- [301] N. S. Çiftci, Ö. Metin, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18863–18870.
- [302] S. Guo, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2492–2495.
- [303] M. Sevim, T. Şener, Ö. Metin, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 10876–10882.
- [304] L. Yang, W. Luo, G. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 439–446.
- [305] W. Shu, Y. Liu, Z. Peng, K. Chen, C. Zhang, W. Chen, *J. Alloys Compd.* **2013**, *563*, 229–233.
- [306] S. Ge, X. Shi, K. Sun, C. Li, C. Uher, J. R. Baker, M. M. Banaszak Holl, B. G. Orr, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13593–13599.
- [307] O. V. Kharissova, H. V. R. Dias, B. I. Kharisov, B. O. Pérez, V. M. J. Pérez, *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 240–248.
- [308] C. Du, Q. Ao, N. Cao, L. Yang, W. Luo, G. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6180–6187.
- [309] Y. F. Liu, G. H. Yuan, Z. H. Jiang, Z. P. Yao, *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1–11.
- [310] L. J. Huang, Y. X. Wang, J. G. Tang, H. M. Wang, H. Bin Wang, J. X. Qiu, Y. Wang, J. X. Liu, J. Q. Liu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 11068–11075.
- [311] B. Wang, J. Park, D. Su, C. Wang, H. Ahn, G. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15750–15756.
- [312] W. Zhang, B. Quan, C. Lee, S.-K. Park, X. Li, E. Choi, G. Diao, Y. Piao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2404–2414.
- [313] G.-L. He, M.-J. Chen, Y.-Q. Liu, X. Li, Y.-J. Liu, Y.-H. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 474–479.
- [314] L. Li, G. Zhou, Z. Weng, X.-Y. Shan, F. Li, H.-M. Cheng, *Carbon N. Y.* **2014**, *67*, 500–507.

- [315] B. P. Vinayan, R. Nagar, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3519–3526.
- [316] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 520–527.
- [317] N. Atar, T. Eren, B. Demirdögen, M. L. Yola, M. O. Çağlayan, *Ionics* **2015**, *21*, 2285–2293.
- [318] G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh, J. Grácio, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796–4802.
- [319] Z. Jin, D. Nackashi, W. Lu, C. Kittrell, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5695–5699.
- [320] X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang, Y. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2710–2714.
- [321] Y.-S. Ye, X.-L. Xie, J. Rick, F.-C. Chang, B.-J. Hwang, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 991–998.
- [322] R. Ortega-Amaya, Y. Matsumoto, M. A. Pérez-Guzmán, M. Ortega-López, *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17*, 397.
- [323] Y.-G. Zhou, J.-J. Chen, F. Wang, Z.-H. Sheng, X.-H. Xia, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5951–5953.
- [324] M. Govindhan, A. Chen, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 928–936.
- [325] A. Mondal, N. R. Jana, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 85196–85201.
- [326] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, E. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3959–3968.
- [327] R. A. Dar, L. Giri, S. P. Karna, A. K. Srivastava, *Electrochim. Acta* **2016**, *196*, 547–557.
- [328] B. G. S. Raj, R. N. R. Ramprasad, A. M. Asiri, J. J. Wu, S. Anandan, *Electrochim. Acta* **2015**, *156*, 127–137.
- [329] Y. Zhao, S. Chen, B. Sun, D. Su, X. Huang, H. Liu, Y. Yan, K. Sun, G. Wang, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7629.
- [330] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2025–2027.
- [331] F.-W. Yuan, H.-Y. Tuan, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2172–2179.
- [332] J.-G. Ren, Q.-H. Wu, H. Tang, G. Hong, W. Zhang, S.-T. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1821–1826.
- [333] H. A. Elazab, A. R. Siamaki, S. Moussa, B. F. Gupton, M. S. El-Shall, *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *491*, 58–69.
- [334] J. Wang, S. A. Kondrat, Y. Wang, G. L. Brett, C. Giles, J. K. Bartley, L. Lu, Q. Liu, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3575–3587.
- [335] L. Hang, Y. Zhao, H. Zhang, G. Liu, W. Cai, Y. Li, L. Qu, *Acta Mater.* **2016**, *105*, 59–67.
- [336] Q. Liao, N. Li, S. Jin, G. Yang, C. Wang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 5310–5317.
- [337] N. B. Trung, T. Van Tam, D. K. Dang, K. F. Babu, E. J. Kim, J. Kim, W. M. Choi, *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 603–609.
- [338] Y. Shao, M. F. El-Kady, L. J. Wang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, M. F. Mousavi, R. B. Kaner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3639–3665.
- [339] H. D. Jang, S. K. Kim, H. Chang, J.-H. Choi, B.-G. Cho, E. H. Jo, J.-W. Choi, J. Huang, *Carbon N. Y.* **2015**, *93*, 869–877.
- [340] E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *123–124*, 52–68.
- [341] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I.-C. Hwang, K. S. Kim, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3979–3986.
- [342] Z. Geng, Y. Lin, X. Yu, Q. Shen, L. Ma, Z. Li, N. Pan, X. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3527–3535.
- [343] T. S. Sreeprasad, S. M. Maliyekkal, K. P. Lisha, T. Pradeep, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 921–931.
- [344] Z. Zhang, F. Xu, W. Yang, M. Guo, X. Wang, B. Zhang, J. Tang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6440–6442.
- [345] P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, K.-B. Lee, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2483–2531.
- [346] Y. Zhang, B. Chen, L. Zhang, J. Huang, F. Chen, Z. Yang, J. Yao, Z. Zhang, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1446–1450.
- [347] D. C. Higgins, F. M. Hassan, M. H. Seo, J. Y. Choi, M. A. Hoque, D. U. Lee, Z. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6340–6350.
- [348] D. Pan, Y. Gu, H. Lan, Y. Sun, H. Gao, *Anal. Chim. Acta* **2015**, *853*, 297–302.
- [349] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, **2001**.

-
- [350] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, 391, 62–64.
- [351] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, 34, 247–278.
- [352] R. H. Baughman, *Science* **2002**, 297, 787–792.
- [353] L. C. Venema, V. Meunier, P. Lambin, C. Dekker, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 2991–2996.
- [354] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. Joo, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 393.
- [355] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, **1998**.
- [356] W. Huang, Y. Wang, G. Luo, F. Wei, *Carbon N. Y.* **2003**, 41, 2585–2590.
- [357] R. A. DiLeo, B. J. Landi, R. P. Raffaele, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 64307.
- [358] X. Zeng, S. Yu, L. Ye, M. Li, Z. Pan, R. Sun, J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 187–195.
- [359] S. Iijima, *Mater. Sci. Eng. B* **1993**, 19, 172–180.
- [360] S. Reich, L. Li, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 165423.
- [361] M. Melle-Franco, G. Brinkmann, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 12839–12844.
- [362] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5308–5317.
- [363] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 298–303.
- [364] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G.-S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2367–2369.
- [365] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Carbon N. Y.* **2003**, 41, 539–547.
- [366] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2001**, 72, 573–580.
- [367] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, D. Park, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2145–2147.
- [368] C. Kocabas, M. Shim, J. A. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4540–4541.
- [369] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15872–15884.
- [370] K. Awasthi, A. Srivastava, O. N. Srivastava, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 1616–1636.
- [371] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2429–2433.
- [372] M. Kumar, Y. Ando, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 3739–3758.
- [373] A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, L. Forró, *Materials* **2010**, 3, 4871–4891.
- [374] O. Lee, J. Jung, S. Doo, S.-S. Kim, T.-H. Noh, K.-I. Kim, Y.-S. Lim, *Met. Mater. Int.* **2010**, 16, 663–667.
- [375] C. J. Lee, J. Park, J. A. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 250–255.
- [376] X. Z. Liao, A. Serquis, Q. X. Jia, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, H. F. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2694–2696.
- [377] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G.-S. Park, J. M. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 461–468.
- [378] S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1929–1934.
- [379] G. Chen, R. C. Davis, D. N. Futaba, S. Sakurai, K. Kobashi, M. Yumura, K. Hata, *Nanoscale* **2016**, 8, 162–171.
- [380] M. Su, B. Zheng, J. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 321–326.
- [381] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6484–6492.
- [382] X. Zhang, P. Li, H. Zhang, J. Liu, *Nano Res.* **2015**, 8, 296–302.
- [383] K. Hata, *Science* **2004**, 306, 1362–1364.
- [384] Y. Zhao, J. Choi, P. Kim, W. Fei, C. J. Lee, *RSC Adv.* **2015**, 5, 30564–30569.
- [385] Y. Man, Z. Chen, Y. Zhang, P. Guo, *J. Alloys Compd.* **2015**, 650, 86–91.
- [386] H. Wang, J. J. Moore, *Carbon N. Y.* **2012**, 50, 1235–1242.
- [387] B. B. Wang, X. Tang, X. Z. Xu, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, 74, 441–445.
- [388] S. P. Patole, P. S. Alegaonkar, H.-C. Lee, J.-B. Yoo, *Carbon N. Y.* **2008**, 46, 1987–1993.

- [389] M. M. A. Rafique, J. Iqbal, *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2011**, *1*, 29–34.
- [390] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3827–3829.
- [391] R. Das, Z. Shahnava, M. E. Ali, M. M. Islam, S. B. Abd Hamid, *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 510.
- [392] B. M. Sun, W. H. Cao, Y. H. Guo, Y. Wang, J. T. Luo, P. Jiang, *AIP Adv.* **2013**, *3*, 92102.
- [393] P. Nikolaev, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4*, 307–316.
- [394] M. Terrones, *Int. Mater. Rev.* **2004**, *49*, 325–377.
- [395] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, W. R. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 11–25.
- [396] F. L. Darkrim, P. Malbrunot, G. P. Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 193–202.
- [397] C. de las Casas, W. Li, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 74–85.
- [398] J. Lin, Y. Shang, X. Lin, L. Yang, A. Yu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 665–674.
- [399] R. R. Salunkhe, J. Lin, V. Malgras, S. X. Dou, J. H. Kim, Y. Yamauchi, *Nano Energy* **2015**, *11*, 211–218.
- [400] X. Wang, X. Han, M. Lim, N. Singh, C. L. Gan, M. Jan, P. S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12448–12454.
- [401] A. Boyd, I. Dube, G. Fedorov, M. Paranjape, P. Barbara, *Carbon N. Y.* **2014**, *69*, 417–423.
- [402] A. Abdelhalim, A. Abdellah, G. Scarpa, P. Lugli, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 55208.
- [403] S. Dhall, N. Jaggi, R. Nathawat, *Sensors Actuators A Phys.* **2013**, *201*, 321–327.
- [404] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy, *Biomed Res. Int.* **2013**, *2013*, 1–12.
- [405] S. Bellucci, in *Nanoparticles and Nanodevices in Biological Applications*, Springer, **2009**, pp. 47–67.
- [406] C. P. Firme, P. R. Bandaru, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2010**, *6*, 245–256.
- [407] Y. Wimalasiri, L. Zou, *Carbon N. Y.* **2013**, *59*, 464–471.
- [408] S. Woo, Y.-R. Kim, T. D. Chung, Y. Piao, H. Kim, *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 509–514.
- [409] D. Yu, L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 467–470.
- [410] S. Fang, L. Shen, H. Zheng, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1498–1503.
- [411] W. Zhang, H. Xie, R. Zhang, M. Jian, C. Wang, Q. Zheng, F. Wei, Y. Zhang, *Carbon N. Y.* **2015**, *86*, 358–362.
- [412] X. Dong, J. Chen, Y. Ma, J. Wang, M. B. Chan-Park, X. Liu, L. Wang, W. Huang, P. Chen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10660–10662.
- [413] C. Tang, Q. Zhang, M.-Q. Zhao, G.-L. Tian, F. Wei, *Nano Energy* **2014**, *7*, 161–169.
- [414] L. Wang, Y. Huang, C. Li, J. Chen, X. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2228–2234.
- [415] D. Zhang, T. Yan, L. Shi, Z. Peng, X. Wen, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14696–14704.
- [416] C. Zhang, L. Ren, X. Wang, T. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11435–11440.
- [417] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1*, 89–108.
- [418] L. Bokobza, J. Zhang, *Express Polym. Lett.* **2012**, *6*, 601–608.
- [419] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 1783–1791.
- [420] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, D. Howard Fairbrother, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 1003–1014.
- [421] C. Branca, F. Frusteri, V. Magazù, A. Mangione, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3469–3473.
- [422] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 2581–2602.
- [423] L. Zhu, J. Xu, Y. Xiu, Y. Sun, D. W. Hess, C. P. Wong, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 253–258.
- [424] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, **2007**.
- [425] C. Xu, X. Wang, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19841–19845.
- [426] T. C. Lovejoy, Q. M. Ramasse, M. Falke, A. Kaepfel, R. Terborg, R. Zan, N. Dellby, O. L. Krivanek, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 154101.
- [427] Y. Jiang, X. Fan, X. Xiao, T. Qin, L. Zhang, F. Jiang, M. Li, S. Li, H. Ge, L. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 657–666.

-
- [428] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, **2016**.
- [429] K. Grodecki, I. Jozwik, J. M. Baranowski, D. Teklinska, W. Strupinski, *Micron* **2016**, *80*, 20–23.
- [430] M.-H. Park, T.-H. Kim, C.-W. Yang, *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 1538–1541.
- [431] Z. F. Ren, *Science* **1998**, *282*, 1105–1107.
- [432] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1157–1161.
- [433] D. J. Babu, S. N. Varanakkottu, A. Eifert, D. de Koning, G. Cherkashinin, S. Hardt, J. J. Schneider, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1300049.
- [434] D. J. Babu, S. Yadav, T. Heinlein, G. Cherkashinin, J. J. Schneider, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12028–12034.
- [435] C. F. Schaber, T. Heinlein, G. Keeley, J. J. Schneider, S. N. Gorb, *Carbon N. Y.* **2015**, *94*, 396–404.
- [436] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, *Sensors* **2010**, *10*, 5469–5502.
- [437] C. Pijolat, C. Pupier, M. Sauvan, G. Tournier, R. Lalauze, *Sensors Actuators B Chem.* **1999**, *59*, 195–202.
- [438] C. T. Holt, A.-M. Azad, S. L. Swartz, R. R. Rao, P. K. Dutta, *Sensors Actuators B Chem.* **2002**, *87*, 414–420.
- [439] M. Righettoni, A. Amann, S. E. Pratsinis, *Mater. Today* **2015**, *18*, 163–171.
- [440] I. A. Casalnuovo, D. Di Pierro, M. Coletta, P. Di Francesco, *Sensors* **2006**, *6*, 1428–1439.
- [441] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, *Sensors* **2012**, *12*, 9635–9665.
- [442] G. Neri, *Chemosensors* **2015**, *3*, 1–20.
- [443] P. Feng, F. Shao, Y. Shi, Q. Wan, *Sensors* **2014**, *14*, 17406–17429.
- [444] E. Comini, *Mater. Today* **2016**, *19*, 559–567.
- [445] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *2*, 36–50.
- [446] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.
- [447] W. Yuan, G. Shi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10078–10091.
- [448] S. Mao, G. Lu, J. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5573–5579.
- [449] S. Sharma, M. Madou, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, *370*, 2448–2473.
- [450] F. Yavari, N. Koratkar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1746–1753.
- [451] G. Lee, G. Yang, A. Cho, J. W. Han, J. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14198–14204.
- [452] B. Cho, J. Yoon, M. G. Hahm, D.-H. Kim, A. R. Kim, Y. H. Kahng, S.-W. Park, Y.-J. Lee, S.-G. Park, J.-D. Kwon, et al., *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5280–5285.
- [453] U. Latif, F. Dickert, *Sensors* **2015**, *15*, 30504–30524.
- [454] A. Salehi-Khojin, D. Estrada, K. Y. Lin, M.-H. Bae, F. Xiong, E. Pop, R. I. Masel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 53–57.
- [455] L. K. Randeniya, H. Shi, A. S. Barnard, J. Fang, P. J. Martin, K. K. Ostrikov, *Small* **2013**, *9*, 3993–3999.
- [456] R. K. Paul, S. Badhulika, N. M. Saucedo, A. Mulchandani, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 8171–8178.
- [457] Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, Y. Peng, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 185504.
- [458] C. Ma, X. Shao, D. Cao, *Sci. China Chem.* **2014**, *57*, 911–917.
- [459] M. G. Chung, D. H. Kim, H. M. Lee, T. Kim, J. H. Choi, D. K. Seo, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T. J. Kang, Y. H. Kim, *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *166–167*, 172–176.
- [460] A. Gurlo, N. Bârsan, U. Weimar, in *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press, **2005**, pp. 683–738.
- [461] F.-G. Banica, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2012**.
- [462] V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev, in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, American Scientific Publishers, **2010**, pp. 31–52.
- [463] Z. Yunusa, M. N. Hamidon, A. Kaiser, Z. Awang, *J. Environ. Nanotechnol.* **2015**, *4*, 01–14.

-
- [464] D. K. Aswal, S. K. Gupta, *Science and Technology of Chemiresistor Gas Sensors*, Nova Science Publishers Inc, **2006**.
- [465] A. E. Cohen, R. R. Kunz, *Sensors Actuators B Chem.* **2000**, 62, 23–29.
- [466] T. Wang, D. Huang, Z. Yang, S. Xu, G. He, X. Li, N. Hu, G. Yin, D. He, L. Zhang, *Nano-Micro Lett.* **2016**, 8, 95–119.
- [467] Y. Seekaew, S. Lokavee, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, T. Kerdcharoen, C. Wongchoosuk, *Org. Electron.* **2014**, 15, 2971–2981.
- [468] B. Guo, A. Bermak, P. C. H. Chan, G.-Z. Yan, *Solid. State. Electron.* **2007**, 51, 69–76.
- [469] J. Huang, Q. Wan, *Sensors* **2009**, 9, 9903–9924.
- [470] N. D. Hoa, N. Van Duy, S. A. El-Safty, N. Van Hieu, *J. Nanomater.* **2015**, 2015, 1–14.
- [471] A. Cabot, J. Arbiol, A. Cornet, J. R. Morante, F. Chen, M. Liu, *Thin Solid Films* **2003**, 436, 64–69.
- [472] M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick, M. Bruns, *Sensors Actuators B Chem.* **2000**, 65, 379–381.
- [473] A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis, J. W. Allen, *Sensors Actuators B Chem.* **2003**, 93, 126–134.
- [474] T. Graunke, K. Schmitt, J. Wöllenstein, *J. Sensors* **2016**, 2016, 1–22.
- [475] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* **2008**, 614, 1–26.
- [476] U. Lange, V. M. Mirsky, *Anal. Chim. Acta* **2011**, 687, 105–113.
- [477] D. A. Bernards, R. M. Owens, G. G. Malliaras, *Organic Semiconductors in Sensor Applications*, Springer, **2008**.
- [478] E. Llobet, *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, 179, 32–45.
- [479] A. N. Abbas, B. Liu, L. Chen, Y. Ma, S. Cong, N. Aroonyadet, M. Köpf, T. Nilges, C. Zhou, *ACS Nano* **2015**, 9, 5618–5624.
- [480] J. Wu, K. Tao, J. Miao, L. K. Norford, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 27502–27510.
- [481] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 2154–2157.
- [482] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 2–10.
- [483] Y. Liu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, 274, 34–36.
- [484] J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *ACS Nano* **2009**, 3, 301–306.
- [485] C. Yang, A. Mahmood, B. Kim, K. Shin, D. H. Jeon, J. K. Han, S. D. Bu, S. Park, W. J. Choi, B. Doudin, et al., *2D Mater.* **2016**, 3, 11007.
- [486] G. Ko, H.-Y. Kim, J. Ahn, Y.-M. Park, K.-Y. Lee, J. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **2010**, 10, 1002–1004.
- [487] F. Wang, H. Li, Z. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng, L. Xie, H. Li, *RSC Adv.* **2016**, 6, 79343–79349.
- [488] S. Novikov, N. Lebedeva, A. Satrapinski, *J. Sensors* **2015**, 2015, 1–7.
- [489] G. Chen, T. M. Paronyan, A. R. Harutyunyan, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 53119.
- [490] A. A. Balandin, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 549–555.
- [491] Y. Ju Yun, W. G. Hong, N.-J. Choi, B. Hoon Kim, Y. Jun, H.-K. Lee, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10904.
- [492] Y. H. Kim, S. J. Kim, Y.-J. Kim, Y.-S. Shim, S. Y. Kim, B. H. Hong, H. W. Jang, *ACS Nano* **2015**, 9, 10453–10460.
- [493] H. Choi, J. S. Choi, J.-S. Kim, J.-H. Choe, K. H. Chung, J.-W. Shin, J. T. Kim, D.-H. Youn, K.-C. Kim, J.-I. Lee, et al., *Small* **2014**, 10, 3685–3691.
- [494] S. Novikov, N. Lebedeva, A. Satrapinski, J. Walden, *Procedia Eng.* **2015**, 120, 586–589.
- [495] J. Eriksson, D. Puglisi, Y. H. Kang, R. Yakimova, A. Lloyd Spetz, *Phys. B Condens. Matter* **2014**, 439, 105–108.
- [496] M. Shaik, V. K. Rao, M. Gupta, K. S. R. C. Murthy, R. Jain, *RSC Adv.* **2016**, 6, 1527–1534.
- [497] F. Yavari, Z. Chen, A. V. Thomas, W. Ren, H. Cheng, N. Koratkar, *Sci. Rep.* **2011**, 1, 166.
- [498] Y. Hajati, T. Blom, S. H. M. Jafri, S. Halder, S. Bhandary, M. Z. Shoushtari, O. Eriksson, B. Sanyal, K. Leifer, *Nanotechnology* **2012**, 23, 505501.
- [499] W. Yuan, J. Chen, G. Shi, *Mater. Today* **2014**, 17, 77–85.

- [500] A. Salehi-Khojin, D. Estrada, K. Y. Lin, K. Ran, R. T. Haasch, J.-M. Zuo, E. Pop, R. I. Masel, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 33111.
- [501] A. Cagliani, D. M. A. Mackenzie, L. K. Tschammer, F. Pizzocchero, K. Almdal, P. Bøggild, *Nano Res.* **2014**, *7*, 743–754.
- [502] X.-Y. Liu, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, V. Ji, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *313*, 405–410.
- [503] Y. R. Choi, Y.-G. Yoon, K. S. Choi, J. H. Kang, Y.-S. Shim, Y. H. Kim, H. J. Chang, J.-H. Lee, C. R. Park, S. Y. Kim, et al., *Carbon N. Y.* **2015**, *91*, 178–187.
- [504] D. C. Tiwari, P. Atri, R. Sharma, *Synth. Met.* **2015**, *203*, 228–234.
- [505] R. A. G. Rañola, J. M. Kalaw, F. B. Sevilla, *Appl. Mech. Mater.* **2014**, *492*, 321–325.
- [506] S. Liu, B. Yu, H. Zhang, T. Fei, T. Zhang, *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *202*, 272–278.
- [507] A. Gutes, B. Hsia, A. Sussman, W. Mickelson, A. Zettl, C. Carraro, R. Maboudian, *Nanoscale* **2012**, *4*, 438–440.
- [508] J. Hong, S. Lee, J. Seo, S. Pyo, J. Kim, T. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3554–3561.
- [509] Y. Lu, B. R. Goldsmith, N. J. Kybert, A. T. C. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 83107.
- [510] A. Esfandiar, N. J. Kybert, E. N. Dattoli, G. Hee Han, M. B. Lerner, O. Akhavan, A. Irajizad, A. T. Charlie Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 183110.
- [511] P. Yasaei, B. Kumar, R. Hantehzadeh, M. Kayyalha, A. Baskin, N. Reppin, C. Wang, R. F. Klie, Y. P. Chen, P. Král, et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4911.
- [512] S. Yol Jeong, S. Jeong, S. Won Lee, S. Tae Kim, D. Kim, H. Jin Jeong, J. Tark Han, K.-J. Baeg, S. Yang, M. Seok Jeong, et al., *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11216.
- [513] B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13442–13446.
- [514] A. Saffarzadeh, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 114309.
- [515] X.-L. Wei, Y.-P. Chen, W.-L. Liu, J.-X. Zhong, *Phys. Lett. A* **2012**, *376*, 559–562.
- [516] M. J. Kiani, M. T. Ahmadi, E. Akbari, H. Karimi, F. K. Che Harun, *Key Eng. Mater.* **2013**, *553*, 7–11.
- [517] D. H. Wang, Y. Hu, J. J. Zhao, L. L. Zeng, X. M. Tao, W. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17415–17420.
- [518] T. H. Han, Y.-K. Huang, A. T. L. Tan, V. P. Dravid, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15264–15267.
- [519] M. König, G. Ruhl, J.-M. Batke, M. C. Lemme, *Nanoscale* **2016**, *8*, 15490–15496.
- [520] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1472–1475.
- [521] S. S. Varghese, S. Lonkar, K. K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *218*, 160–183.
- [522] A. Harley-Trochimczyk, J. Chang, Q. Zhou, J. Dong, T. Pham, M. A. Worsley, R. Maboudian, A. Zettl, W. Mickelson, *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *206*, 399–406.
- [523] X. Li, B. Wang, X. Wang, X. Zhou, Z. Chen, C. He, Z. Yu, Y. Wu, *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 373.
- [524] Z. Chen, A. Umar, S. Wang, Y. Wang, T. Tian, Y. Shang, Y. Fan, Q. Qi, D. Xu, L. Jiang, *Nanoscale* **2015**, *7*, 10259–10266.
- [525] G. J. Leggett, in *Surface Analysis - The Principal Techniques*, Wiley, **2009**, pp. 479–562.
- [526] P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, **2010**.
- [527] S. Zhao, S. P. Surwade, Z. Li, H. Liu, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 355703.
- [528] I. Calizo, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 201904.
- [529] C. J. Shearer, A. D. Slattey, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, C. T. Gibson, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 125704.
- [530] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L. P. Biró, *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 1435–1442.
- [531] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458–2462.
- [532] N.-W. Pu, C.-A. Wang, Y.-M. Liu, Y. Sung, D.-S. Wang, M.-D. Ger, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2012**, *43*, 140–146.

- [533] M. L. Terranova, S. Orlanducci, M. Rossi, *Carbon Nanomaterials for Gas Adsorption*, Pan Stanford, **2012**.
- [534] Y. You, J. Deng, X. Tan, N. Gorjizadeh, M. Yoshimura, S. C. Smith, V. Sahajwalla, R. K. Joshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, DOI 10.1039/C6CP07654H
- [535] F. Yavari, E. Castillo, H. Gullapalli, P. M. Ajayan, N. Koratkar, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 203120.
- [536] L. Shao, G. Chen, H. Ye, H. Niu, Y. Wu, Y. Zhu, B. Ding, *Phys. Lett. A* **2014**, *378*, 667–671.
- [537] S. Abdulkader Tawfik, X. Y. Cui, D. J. Carter, S. P. Ringer, C. Stampfl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6925–6932.
- [538] L. Shao, G. Chen, H. Ye, Y. Wu, Z. Qiao, Y. Zhu, H. Niu, *Eur. Phys. J. B* **2013**, *86*, 54.
- [539] A. Shokuhi Rad, M. Esfahanian, S. Maleki, G. Gharati, *J. Sulfur Chem.* **2016**, *37*, 176–188.
- [540] Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, H. Ji, I. Kholmanov, Y. Wu, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 163114.
- [541] F. Shen, D. Wang, R. Liu, X. Pei, T. Zhang, J. Jin, *Nanoscale* **2013**, *5*, 537–540.
- [542] K. S. Kim, C. T. Kingston, D. Ruth, M. Barnes, B. Simard, *Chem. Eng. J.* **2014**, *250*, 331–341.
- [543] J. F. Bao, N. Kishi, T. Soga, *Mater. Lett.* **2014**, *117*, 199–203.
- [544] N. Lisi, F. Buonocore, T. Dikonimos, E. Leoni, G. Faggio, G. Messina, V. Morandi, L. Ortolani, A. Capasso, *Thin Solid Films* **2014**, *571*, 139–144.
- [545] Z. Li, P. Wu, C. Wang, X. Fan, W. Zhang, X. Zhai, C. Zeng, Z. Li, J. Yang, J. Hou, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3385–3390.
- [546] N. I. Maksimova, O. P. Krivoruchko, G. Mestl, V. I. Zaikovskii, A. L. Chuvilin, A. N. Salanov, E. B. Burgina, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *158*, 301–307.
- [547] Y.-H. Chung, S. Jou, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 256–259.
- [548] R. M. Sundaram, A. H. Windle, *Sci. Adv. Mater.* **2015**, *7*, 643–653.
- [549] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 829–835.
- [550] A. Shaikjee, N. J. Coville, *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 3376–3398.
- [551] H. J. Lai, M. C. C. Lin, M. H. Yang, A. K. Li, *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, *16*, 23–26.
- [552] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, et al., *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [553] Y. Ishii, T. Sakashita, S. Kawasaki, H. Kato, M. Takatori, *Mater. Express* **2011**, *1*, 36–42.
- [554] S.-C. Suen, W.-T. Whang, B.-W. Wu, Y.-F. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3157–3159.
- [555] Y. Lu, X. Yang, *Carbon N. Y.* **2015**, *81*, 564–573.
- [556] X. Wan, K. Chen, D. Liu, J. Chen, Q. Miao, J. Xu, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3906–3915.
- [557] A. V. Talyzin, S. M. Luzan, K. Leifer, S. Akhtar, J. Fetzer, F. Cataldo, Y. O. Tsybin, C. W. Tai, A. Dzwilewski, E. Moons, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13207–13214.
- [558] T. Wombacher, S. Foro, J. J. Schneider, *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 569–578.
- [559] T. Wombacher, A. Gassmann, S. Foro, H. von Seggern, J. J. Schneider, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 6041–6046.
- [560] G. C. Bandeira, H. E. Meneses, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Occurrence and Health Issues*, Nova Science Publishers Inc, **2012**.
- [561] T. Hayakawa, Y. Ishii, S. Kawasaki, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 22069–22073.
- [562] X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomović, J. Li, K. Müllen, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 2990–2992.
- [563] J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 896–900.
- [564] K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, T. Taketsugu, et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 8997–9011.
- [565] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, et al., *ACS Nano* **2016**, *10*, 9000–9008.
- [566] R. L. Poveda, N. Gupta, *Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites*, Springer, **2016**.
- [567] K. P. de Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev.* **2000**, *42*, 481–510.

-
- [568] L. Feng, N. Xie, J. Zhong, *Materials* **2014**, *7*, 3919–3945.
- [569] G.-B. Zheng, K. Kouda, H. Sano, Y. Uchiyama, Y.-F. Shi, H.-J. Quan, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 635–640.
- [570] S. Sainio, H. Jiang, M. A. Caro, J. Koehne, O. Lopez-Acevedo, J. Koskinen, M. Meyyappan, T. Laurila, *Carbon N. Y.* **2016**, *98*, 343–351.
- [571] M. Endo, Y. A. Kim, T. Takeda, S. H. Hong, T. Matusita, T. Hayashi, M. S. Dresselhaus, *Carbon N. Y.* **2001**, *39*, 2003–2010.
- [572] V. Barranco, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibañez, F. Agullo-Rueda, J. M. Amarilla, J. M. Rojo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10302–10307.
- [573] Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus, in *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer, **2013**, pp. 233–262.
- [574] A. de Lucas, P. B. García, A. Garrido, A. Romero, J. L. Valverde, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *301*, 123–132.
- [575] R. Zheng, Y. Zhao, H. Liu, C. Liang, G. Cheng, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 742–746.
- [576] I. Martin-Gullon, J. Vera, J. A. Conesa, J. L. González, C. Merino, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 1572–1580.
- [577] A. Moyseowicz, A. Śliwak, G. Gryglewicz, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 3431–3439.
- [578] S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 1723–1729.
- [579] X.-B. Cheng, G.-L. Tian, X.-F. Liu, J.-Q. Nie, M.-Q. Zhao, J.-Q. Huang, W. Zhu, L. Hu, Q. Zhang, F. Wei, *Carbon N. Y.* **2013**, *62*, 393–404.
- [580] V. Jiménez, J. A. Díaz, P. Sánchez, J. L. Valverde, A. Romero, *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 931–940.
- [581] B. T. Hang, D. H. Thang, E. Kobayashi, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *704*, 145–152.
- [582] S. Ko, T. Tatsuma, A. Sakoda, Y. Sakai, K. Komori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12209–12213.
- [583] S. Ko, Y. Takahashi, A. Sakoda, Y. Sakai, K. Komori, *Langmuir* **2012**, *28*, 8760–8766.
- [584] J. Gu, F. Sansoz, *Carbon N. Y.* **2014**, *66*, 523–529.
- [585] X. Qi, Z. Meng, C. Pan, *Carbon N. Y.* **2015**, *85*, 447.
- [586] Y. Chen, Z. Lu, L. Zhou, Y.-W. Mai, H. Huang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6800–6805.
- [587] F. Du, J. Liu, Z. Guo, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 25–29.
- [588] S. H. Park, S. M. Jo, D. Y. Kim, W. S. Lee, B. C. Kim, *Synth. Met.* **2005**, *150*, 265–270.
- [589] Z. Zhou, C. Lai, L. Zhang, Y. Qian, H. Hou, D. H. Reneker, H. Fong, *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 2999–3006.
- [590] S. N. Arshad, M. Naraghi, I. Chasiotis, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 1710–1719.
- [591] A. Ramos, I. Cameán, A. B. García, *Carbon N. Y.* **2013**, *59*, 2–32.
- [592] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1421–1432.
- [593] X. Qi, X. Ruan, C. Pan, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4272–4275.
- [594] E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899–1912.
- [595] W. C. Ren, H. M. Cheng, *Carbon N. Y.* **2003**, *41*, 1657–1660.
- [596] R. M. Tiggelaar, D. B. Thakur, H. Nair, L. Lefferts, K. Seshan, J. G. E. Gardeniers, *Thin Solid Films* **2013**, *534*, 341–347.
- [597] T. Iwasaki, Y. Makino, M. Fukukawa, H. Nakamura, S. Watano, *Appl. Nanosci.* **2016**, *6*, 1211–1218.
- [598] X. Jiang, *Phys. status solidi* **2014**, *211*, 2679–2687.
- [599] E.-S. Park, J.-W. Kim, C.-S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 1687–1691.
- [600] M. Inagaki, Y. Yang, F. Kang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547–2566.
- [601] H. Terrones, T. Hayashi, M. Muñoz-Navia, M. Terrones, Y. A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Dávila, R. Escudero, M. S. Dresselhaus, et al., *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 241–250.
- [602] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* **2004**, *427*, 426–429.
- [603] Y. Li, B. Zhang, X. Xie, J. Liu, Y. Xu, W. Shen, *J. Catal.* **2006**, *238*, 412–424.

- [604] B. Yu, Q. Zhang, L. Hou, S. Wang, M. Song, Y. He, H. Huang, J. Zou, *Carbon N. Y.* **2016**, *96*, 904–910.
- [605] E. Miniach, A. Śliwak, A. Moyseowicz, G. Gryglewicz, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 5367–5376.
- [606] A. Romero, A. Garrido, A. Nieto-Márquez, P. Sánchez, A. de Lucas, J. L. Valverde, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 318–329.
- [607] Z. He, J.-L. Maurice, A. Gohier, C. S. Lee, D. Pribat, C. S. Cojocaru, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5379–5387.
- [608] S.-W. Lee, C.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 8619–8625.
- [609] M. Ali, G. V. Ramana, B. Padya, V. V. S. S. Srikanth, P. K. Jain, in *AIP Conf. Proc.* **1538**, **2013**, pp. 237–239.
- [610] Y. Hyun, E.-S. Park, K. Mees, H.-S. Park, M. Willert-Porada, C.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 7293–7304.
- [611] C. Singh, T. Quested, C. B. Boothroyd, P. Thomas, I. A. Kinloch, A. I. Abou-Kandil, A. H. Windle, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10915–10922.
- [612] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 3255–3262.
- [613] K. L. Klein, A. V. Melechko, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, H. M. Meyer, M. L. Simpson, *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 1857–1863.
- [614] X. Ge, X. Wu, J. Wang, D. Long, W. Qiao, L. Ling, *Carbon N. Y.* **2015**, *86*, 372.
- [615] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 463–480.
- [616] C. Tran, V. Kalra, *J. Power Sources* **2013**, *235*, 289–296.
- [617] C. Kim, Y. Il Jeong, B. T. N. Ngoc, K. S. Yang, M. Kojima, Y. A. Kim, M. Endo, J.-W. Lee, *Small* **2007**, *3*, 91–95.
- [618] B.-H. Kim, K. S. Yang, Y. H. Bang, S. R. Kim, *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 3479–3481.
- [619] N. Hedin, V. Sobolev, L. Zhang, Z. Zhu, H. Fong, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 6453–6456.
- [620] Y.-T. Peng, C.-T. Lo, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1085–A1093.
- [621] E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D. A. Dikin, J. P. Quintana, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 2175–2185.
- [622] N. Kaerkitcha, S. Chuangchote, T. Sagawa, *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 186.
- [623] L. Guadagno, M. Raimondo, V. Vittoria, L. Vertuccio, K. Lafdi, B. De Vivo, P. Lamberti, G. Spinelli, V. Tucci, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 305704.
- [624] T. Prasse, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1835–1841.
- [625] K. Lozano, J. Bonilla-Rios, E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1162–1172.
- [626] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2–22.
- [627] Y.-M. Chen, J.-M. Ting, *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 359–362.
- [628] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2767–2769.
- [629] S. Yang, J. Taha-Tijerina, V. Serrato-Diaz, K. Hernandez, K. Lozano, *Compos. Part B Eng.* **2007**, *38*, 228–235.
- [630] I. C. Finegan, G. G. Tibbetts, D. G. Glasgow, J.-M. Ting, M. L. Lake, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 3485–3490.
- [631] G. Zhang, J. Karger-Kocsis, J. Zou, *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 4289–4300.
- [632] S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi, *J. Compos. Mater.* **2011**, *45*, 2247–2256.
- [633] S. Peng, L. Li, J. Kong Yoong Lee, L. Tian, M. Srinivasan, S. Adams, S. Ramakrishna, *Nano Energy* **2016**, *22*, 361–395.
- [634] B. Zhang, F. Kang, J.-M. Tarascon, J.-K. Kim, *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *76*, 319–380.
- [635] L. Ji, X. Zhang, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 3219–3226.
- [636] J. S. Cho, Y. J. Hong, Y. C. Kang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4026–4035.
- [637] J. S. Lee, O. S. Kwon, D. H. Shin, J. Jang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9099–9106.
- [638] L. Zhang, X. Wang, Y. Zhao, Z. Zhu, H. Fong, *Mater. Lett.* **2012**, *68*, 133–136.
- [639] W. Li, L.-S. Zhang, Q. Wang, Y. Yu, Z. Chen, C.-Y. Cao, W.-G. Song, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15342–15347.

- [640] B. Zhang, R. Fu, M. Zhang, X. Dong, L. Wang, C. U. Pittman, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 553–562.
- [641] J. Jang, J. Bae, *Sensors Actuators B Chem.* **2007**, *122*, 7–13.
- [642] J. S. Lee, O. S. Kwon, S. J. Park, E. Y. Park, S. A. You, H. Yoon, J. Jang, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7992–8001.
- [643] A.-F. Che, V. Germain, M. Cretin, D. Cornu, C. Innocent, S. Tingry, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2848–2853.
- [644] M.-X. Wang, Z.-H. Huang, K. Shen, F. Kang, K. Liang, *Catal. Today* **2013**, *201*, 109–114.
- [645] J. Yin, Y. Qiu, J. Yu, *Electrochem. commun.* **2013**, *30*, 1–4.
- [646] J. Mu, C. Shao, Z. Guo, Z. Zhang, M. Zhang, P. Zhang, B. Chen, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 590–596.
- [647] M. Cho, J. Jang, J. Suhr, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 1098–102.
- [648] S. S. Chauhan, M. Abraham, V. Choudhary, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 9705–9715.
- [649] S. Mondal, L. Nayak, M. Rahaman, A. Aldalbahi, T. K. Chaki, D. Khastgir, N. C. Das, *Compos. Part B Eng.* **2017**, *109*, 155–169.
- [650] P. A. Tran, L. Zhang, T. J. Webster, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2009**, *61*, 1097–1114.
- [651] T. J. Webster, M. C. Waid, J. L. McKenzie, R. L. Price, J. U. Ejiofor, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 48–54.
- [652] E. Rand, A. Periyakaruppan, Z. Tanaka, D. A. Zhang, M. P. Marsh, R. J. Andrews, K. H. Lee, B. Chen, M. Meyyappan, J. E. Koehne, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *42*, 434–438.
- [653] Y. Motoyama, S. Hosokawa, *Carbon N. Y.* **2015**, *87*, 463.
- [654] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3956–3964.
- [655] H. Kunitomo, H. Ishitobi, N. Nakagawa, *J. Power Sources* **2015**, *297*, 400–407.
- [656] B. Bachiller-Baeza, J. Peña-Bahamonde, E. Castillejos-López, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Today* **2015**, *249*, 63–71.
- [657] E. Tsuji, T. Yamasaki, Y. Aoki, S.-G. Park, K. Shimizu, H. Habazaki, *Carbon N. Y.* **2015**, *87*, 1–9.
- [658] J. Zhu, C. Chen, Y. Lu, Y. Ge, H. Jiang, K. Fu, X. Zhang, *Carbon N. Y.* **2015**, *94*, 189–195.
- [659] Y. Wan, Z. Yang, G. Xiong, R. Guo, Z. Liu, H. Luo, *J. Power Sources* **2015**, *294*, 414–419.
- [660] Z. Liu, T. Song, J. H. Kim, Z. Li, J. Xiang, T. Lu, U. Paik, *Electrochem. commun.* **2016**, *72*, 91–95.
- [661] B. Ding, M. Wang, X. Wang, J. Yu, G. Sun, *Mater. Today* **2010**, *13*, 16–27.
- [662] J. S. Im, S. C. Kang, S.-H. Lee, Y.-S. Lee, *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 2573–2581.
- [663] L. Liao, M. Zheng, Z. Zhang, B. Yan, X. Chang, G. Ji, Z. Shen, T. Wu, J. Cao, J. Zhang, et al., *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1841–1845.
- [664] Z. Wang, S. Liu, T. Jiang, X. Xu, J. Zhang, C. An, C. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 64582–64587.
- [665] M. Endo, K. Nishimura, Y. A. Kim, K. Hakamada, T. Matushita, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 4474–4477.
- [666] Y. Liu, C. Pan, J. Wang, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1091–1094.
- [667] L. Ji, X. Zhang, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155705.
- [668] S.-H. Park, H.-R. Jung, W.-J. Lee, *Electrochim. Acta* **2013**, *102*, 423–428.
- [669] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 785–796.
- [670] I. Ud Din, M. S. Shaharun, D. Subbarao, A. Naeem, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 966–970.
- [671] J. H. Kim, C. H. Kim, H. Yoon, J. S. Youm, Y. C. Jung, C. E. Bunker, Y. A. Kim, K. S. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19867–19872.
- [672] M. L. Toebe, J. M. P. van Heeswijk, J. H. Bitter, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 307–315.
- [673] M. M. Rahman, M. Hosur, K.-T. Hsiao, L. Wallace, S. Jeelani, *Compos. Struct.* **2015**, *120*, 32–40.
- [674] S. C. Tjong, G. D. Liang, S. P. Bao, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 177–183.
- [675] J. I. Paredes, M. Burghard, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 675–682.
- [676] Y. Zhang, Y. Tang, L. Lin, E. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2008**, *18*, 1094–1099.

-
- [677] M. B. Vázquez-Santos, E. Geissler, K. László, J.-N. Rouzaud, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 257–268.
- [678] S. Claramunt, O. Monereo, M. Boix, R. Leghrib, J. D. Prades, A. Cornet, P. Merino, C. Merino, A. Cirera, *Sensors Actuators B Chem.* **2013**, *187*, 401–406.
- [679] D. Kumar, P. Chaturvedi, P. Saho, P. Jha, A. Chouksey, M. Lal, J. S. B. S. Rawat, R. P. Tandon, P. K. Chaudhury, *Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *240*, 1134–1140.
- [680] O. Monereo, S. Claramunt, G. Vescio, H. Lahlou, R. Leghrib, J. D. Prades, A. Cornet, A. Cirera, in *2013 Transducers Eurosensors XXVII 17th Int. Conf. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems*, IEEE, **2013**, pp. 1154–1157.
- [681] F. Rigoni, S. Tognolini, P. Borghetti, G. Drera, S. Pagliara, A. Goldoni, L. Sangaletti, *Analyst* **2013**, *138*, 7392–7399.
- [682] M. Yoosefian, M. Zahedi, A. Mola, S. Naserian, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *349*, 864–869.
- [683] M. Oftadeha, M. Gholamiana, H. H. Abdallah, *Phys. Chem. Res.* **2014**, *2*, 30–40.
- [684] S. Yu, W. Yi, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2007**, *6*, 545–548.
- [685] C. C. Cid, G. Jimenez-Cadena, J. Riu, A. Maroto, F. Xavier Rius, G. D. Batema, G. van Koten, *Sensors Actuators B Chem.* **2009**, *141*, 97–103.
- [686] X. Zhang, B. Yang, X. Wang, C. Luo, *Sensors* **2012**, *12*, 9375–9385.
- [687] S. Mukherjee, T. Sakorikar, A. Mukherjee, A. Misra, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 113108.
- [688] S. Choi, J. Kim, Y. T. Byun, *Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *238*, 1032–1042.

Erklärung A

Peter Krauß
Taunusring 18
64409 Messel

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



Darmstadt, 17. Mai 2017

Erklärung B

Peter Krauß
Taunusring 18
64409 Messel

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



Darmstadt, 17. Mai 2017

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Peter Krauß
Geburtsdatum 22.11.1986 in 64287 Darmstadt
Adresse Taunusring 18 in 64409 Messel

Promotion

01/2013 – heute Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Synthese, Charakterisierung und chemoresistive Eigenschaften von Graphen und Graphenkompositen

Studium

08/2010 – 11/2012 Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt
Studiengang: Master of Science Chemie
Schwerpunkt auf Anorganischer Chemie, Biochemie und Makromolekularer Chemie
Abschlussarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Apparative und synthetische Studien zur Gassensorik an Metalloxiden und Graphen
Abschluss als M.Sc. Chemie (1,21)
Auszeichnung der Dr. Anton-Keller-Stiftung für herausragende Studienleistungen

10/2007 – 08/2010 Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt
Studiengang: Bachelor of Science Chemie
Abschlussarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Synthese und Charakterisierung angeordneter Kohlenstoffnanoröhren
Abschluss als B.Sc. Chemie (1,78)

09/2011 – 11/2011 Studentischer Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Projekt: Substratpräparation und Synthese von Kohlenstoffnanoröhren für das Wachstum von Nervenzellen

09/2010 – 12/2010

Studentischer Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Projekt: Synthese von Kohlenstoffnanoröhren und Siliciumnanodrähten

Wehrdienst

10/2006 – 08/2007

Freiwilliger Wehrdienstleistender *FWDL 11*

Rommel-Kaserne, 89160 Dornstadt

Administrative Tätigkeiten

Schulbildung

08/1997 – 06/2006

Gymnasium Eleonorenschule, 64293 Darmstadt

Abschluss mit Abitur (1,8)



Darmstadt, 17. Mai 2017